

III-V 族化合物半導体の 原子層エピタキシーに関する研究

令和 3 年 3 月

和歌山大学大学院システム工学研究科

大塚 信幸

A study on Atomic Layer Epitaxy of III-V Compound Semiconductors

March 2021

Graduate School of Systems Engineering

Wakayama University

Nobuyuki Ohtsuka

概要

本論文では、現在の半導体デバイス作製に広く使われている原子層成膜技術の基礎となるⅢ-V 族化合物半導体の原子層エピタキシー (ALE) を対象としている。従来の ALE の特徴と課題を抽出した上で、それらを解決する新たな ALE 技術としてパルスジェットエピタキシー (PJE) 法を開発した。さらに PJE の適応材料を広げるとともに、新たな原料を用いて成膜温度領域を拡大し、成膜技術としての自由度を向上させ、デバイス応用への可能性を実証した。また、第一原理計算により、成膜表面や基板表面における原料分子および原子の安定性を検討し、ALE の成膜機構に関する従来モデルを検証すると共に、GaAs と AlAs のセルフリミッティング機構の違いを明らかにした。

まず、PJE 法を用いて、基板温度 460℃~550℃で、GaAs の ALE (GaAs-ALE) における 1 分子層のセルフリミッティングを実現した。また、成膜条件を制御することにより基板面内膜厚均一性の向上と、結晶の高純度化が可能であることを示した。次に、AlAs の ALE (AlAs-ALE) を検討し、この場合は 2 分子層でセルフリミッティングすることを見出した。また、原料に $\text{H}_3\text{Al-N}(\text{CH}_3)_3$ を用いることにより AlAs-ALE 温度領域の下限を 150℃までを拡大した。さらに、InAs の ALE (InAs-ALE) では、1 分子層でセルフリミッティングすることを確認すると共に、新たに開発した In 原料である $(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_6$ を用いて、InAs-ALE の成長温度の上限を GaAs との超格子構造の作製が可能となる 500℃まで拡張させた。

次に、PJE 法を用いることで、 $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ 短周期歪層超格子 ($n=1, 2, 3$) の作製が可能であることを初めて実証した。また、将来のデバイス作製に向けて、ALE 技術を活用することにより、1.3 μm 帯で強く発光する自己形成 InGaAs 量子ドットの作製と、InGaAs への $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の Be の高濃度ドーピングが可能であることを実証した。さらに、GaAs-ALE に比べて AlAs-ALE では、Si 基板上で AlAs 層が 1/2 以下の分子数で 3 次元成長から 2 次元成長へ移行するという特徴を見出した。これを活かして、AlAs 層が Si 基板上への GaAs ヘテロエピタキシーにおける、良好なバッファ層となることを実証した。

さらに、ALE のセルフリミッティング機構を検討するために第一原理計算によるⅢ族原料である $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ と $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ およびそれらの中間生成物の基板表面での吸着エネルギーを計算した。その結果、単体で吸着する場合はメチル基を 1 つ有する中間生成物が最も安定であるが、一方全サイトに吸着する場合では不安定であることを明らかにした。この結果は、ALE のモデルとして、ラジカル表面阻害モデルのみが有力ではないことを示している。また、As 終端 GaAs (100) 基板表面上での Ga 原子と Al 原子の吸着エネルギーを計算し、それらの安定性を比較検討した。その結果、1 層分の原子は両方とも安定に吸着するのに対し、2 層分の原子は Ga に比べて Al の方がはるかに安定に吸着できることが確認された。この結果により、成膜温度を考慮すると AlAs-ALE では 2 分子層でセルフリミッティングする機構を説明することが出来る。

Abstract

This paper focuses on the atomic layer epitaxy (ALE) of group III-V compound semiconductors, which is a basis of the widely used atomic layer deposition technology for the fabrication of current semiconductor devices. In order to solve the several problems of the conventional ALE, a novel ALE technology, called Pulsed Jet Epitaxy (PJE), was developed. PJE was used to grow not only GaAs layers but also AlAs and InAs layer, and their film formation temperature range was significantly extended by using a newly developed source gas. Hence, it has been demonstrated that PJE is a promising III-V thin film formation method that is potentially applicable for many kinds of electric and optical devices. Furthermore, the self-limiting growth mechanism of ALE was investigated by evaluating the stability of source, intermediate molecules, and metal atoms on the film surface using first-principles calculation.

PJE is a novel ALE technology that can realize the self-limiting growth of GaAs in one monolayer at a substrate temperature ranging from 460°C to 550°C. On the other hand, we found that self-limiting growth was performed in two monolayers for AlAs-ALE. We also successfully performed InAs-ALE at 500°C using newly developed In source of $(\text{CH}_3)_3\text{In}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_6$, which enabled GaAs and InAs growth at same temperature, and resulted in a successful demonstration of GaAs/InAs superlattice. Other than these new growth methods, we have developed following new growth techniques and superlattice structures,

- i) $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ short-period strained layer superlattices ($n=1, 2, 3$), which was applicable for future optical device fabrication,
- ii) Self-formed InGaAs quantum dots that emitted strong light of 1.3- μm wavelength,
- iii) InGaAs thin film with high-concentration Be doping of $1\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$,
- iv) AlAs-ALE buffer layer for GaAs heteroepitaxy on Si substrate taking advantages of easy two-dimensional formation of AlAs.

In order to investigate the self-limiting mechanism of GaAs-ALE, the adsorption energies of the group III source molecules of $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ and the intermediate products on the As-terminated GaAs (100) surface were evaluated by first-principles calculation. As a result, it was found that the intermediate product having one methyl group was most stable when only one adsorption site was occupied by the molecule, but it became much unstable when the intermediate molecules were adsorbed on the all sites. This result indicates that the Radical inhibition model is not the most certain one for the self-limiting growth of GaAs-ALE but the Selective adsorption model can be a suitable one for PJE. In addition, we compared the adsorption energies of Ga and Al atoms on the As-terminated GaAs (100) substrate surface according to the Selective adsorption model. As a result, it was confirmed that both atoms were stably adsorbed in one monolayer, but the difference of the adsorption energies of Al between one monolayer and two monolayers was very small and comparable to growth temperature energy. Therefore, this result explains that self-limiting of AlAs tends to occur with two monolayers while that of GaAs tending to occur with one monolayer.

目次

| | |
|--|-----------|
| 第 1 章 はじめに | 1 |
| 1.1 背景 | 1 |
| 1.2 Atomic Layer Epitaxy (ALE) の歴史 | 2 |
| 1.2.1 ALE の原理 | 2 |
| 1.2.2 MOMBE を用いた ALE (MLE) | 4 |
| 1.2.3 MOVPE を用いた ALE | 5 |
| 1.2.4 クロライド VPE を用いた ALE | 6 |
| 1.2.5 レーザ照射 MOVPE を用いた ALE | 6 |
| 1.2.6 これまでの ALE の課題 | 7 |
| 1.3 解析技術としての ALE | 8 |
| 1.4 本研究の目的 | 8 |
| | |
| 第 2 章 新たな ALE としての PJE 法の開発 | 10 |
| 2.1 PJE 法を用いた GaAs および GaP の ALE | 10 |
| 2.1.1 背景 | 10 |
| 2.1.2 新たな ALE 技術である PJE 法を用いた GaAs-ALE | 10 |
| 2.1.3 GaAs-ALE 結晶の高純度化 | 18 |
| 2.1.4 PJE 法を用いた GaP-ALE | 20 |
| 2.1.5 まとめ | 22 |
| 2.2 PJE 法を用いた AlAs-ALE | 22 |
| 2.2.1 背景 | 22 |
| 2.2.2 TMAI を用いた AlAs-ALE | 22 |
| 2.2.3 TMAAI を用いた AlAs-ALE 低温成長化 | 25 |
| 2.2.4 まとめ | 28 |
| 2.3 光デバイスおよび電子デバイスへの応用を目指した InAs-ALE の開発 | 28 |
| 2.3.1 背景 | 28 |
| 2.3.2 TMIn を用いた InAs-ALE | 29 |
| 2.3.3 新たな原料を用いた InAs-ALE 成膜の高温化 | 31 |
| 2.3.4 まとめ | 35 |
| | |
| 第 3 章 ALE の応用技術 | 36 |
| 3.1 $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ 短周期歪層超格子の作製 | 36 |
| 3.2 $(\text{InAs})_n(\text{GaAs})_n\text{SLS}$ の作製と自然形成量子ドット | 37 |

| | | |
|--|--------------------------------|-----------|
| 3.3 | InGaAs への Be 高濃度ドーピング技術 | 43 |
| 3.4 | AlAs-ALE をバッファ層に用いた GaAs on Si | 46 |
| 3.5 | まとめ | 53 |
| 第4章 第一原理計算によるⅢ-V族化合物半導体 ALE 成長機構の解明 | | 54 |
| 4.1 | 背景 | 54 |
| 4.2 | セルフリミッティング機構 | 55 |
| 4.3 | 計算方法 | 57 |
| 4.4 | TMGa および中間生成物の基板表面での安定性 | 57 |
| 4.5 | 基板表面上での Ga 原子と Al 原子の安定性比較 | 60 |
| 4.6 | GaAs-ALE と AlAs-ALE 成長モデル | 64 |
| 4.7 | まとめ | 66 |
| 第5章 まとめ | | 68 |
| 5.1 | 本研究のまとめ | 68 |
| 5.2 | 今後の展開 | 69 |
| 所感 | | 71 |
| 参考文献 | | 72 |
| 謝辞 | | 85 |
| 論文リスト | | 86 |
| 国際会議プロシーディングリスト | | 88 |
| 国際会議リスト | | 88 |

Abstract

This paper focuses on the atomic layer epitaxy (ALE) of group III-V compound semiconductors, which is a basis of the widely used atomic layer deposition technology for the fabrication of current semiconductor devices. In order to solve the several problems of the conventional ALE, a novel ALE technology, called Pulsed Jet Epitaxy (PJE), was developed. PJE was used to grow not only GaAs layers but also AlAs and InAs layer, and their film formation temperature range was significantly extended by using a newly developed source gas. Hence, it has been demonstrated that PJE is a promising III-V thin film formation method that is potentially applicable for many kinds of electric and optical devices. Furthermore, the self-limiting growth mechanism of ALE was investigated by evaluating the stability of source, intermediate molecules, and metal atoms on the film surface using first-principles calculation.

PJE is a novel ALE technology that can realize the self-limiting growth of GaAs in one monolayer at a substrate temperature ranging from 460°C to 550°C. On the other hand, we found that self-limiting growth was performed in two monolayers for AlAs-ALE. We also successfully performed InAs-ALE at 500°C using newly developed In source of $(\text{CH}_3)_3\text{In}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_6$, which enabled GaAs and InAs growth at same temperature, and resulted in a successful demonstration of GaAs/InAs superlattice. Other than these new growth methods, we have developed following new growth techniques and superlattice structures,

- i) $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ short-period strained layer superlattices ($n=1, 2, 3$), which was applicable for future optical device fabrication,
- ii) Self-formed InGaAs quantum dots that emitted strong light of 1.3- μm wavelength,
- iii) InGaAs thin film with high-concentration Be doping of $1\times 10^{20}\text{ cm}^{-3}$,
- iv) AlAs-ALE buffer layer for GaAs heteroepitaxy on Si substrate taking advantages of easy two-dimensional formation of AlAs.

In order to investigate the self-limiting mechanism of GaAs-ALE, the adsorption energies of the group III source molecules of $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ and the intermediate products on the As-terminated GaAs (100) surface were evaluated by first-principles calculation. As a result, it was found that the intermediate product having one methyl group was most stable when only one adsorption site was occupied by the molecule, but it became much unstable when the intermediate molecules were adsorbed on the all sites. This result indicates that the Radical inhibition model is not the most certain one for the self-limiting growth of GaAs-ALE but the Selective adsorption model can be a suitable one for PJE. In addition, we compared the adsorption energies of Ga and Al atoms on the As-terminated GaAs (100) substrate surface according to the Selective adsorption model. As a result, it was confirmed that both atoms were stably adsorbed in one monolayer, but the difference of the adsorption energies of Al between one monolayer and two monolayers was very small and comparable to growth temperature energy. Therefore, this result explains that self-limiting of AlAs tends to occur with two monolayers while that of GaAs tending to occur with one monolayer.

目次

| | |
|--|----|
| 第 1 章 はじめに | 1 |
| 1.1 背景 | 1 |
| 1.2 Atomic Layer Epitaxy (ALE) の歴史 | 2 |
| 1.2.1 ALE の原理 | 2 |
| 1.2.2 MOMBE を用いた ALE (MLE) | 4 |
| 1.2.3 MOVPE を用いた ALE | 5 |
| 1.2.4 クロライド VPE を用いた ALE | 6 |
| 1.2.5 レーザ照射 MOVPE を用いた ALE | 6 |
| 1.2.6 これまでの ALE の課題 | 7 |
| 1.3 解析技術としての ALE | 8 |
| 1.4 本研究の目的 | 8 |
| 第 2 章 新たな ALE としての PJE 法の開発 | 10 |
| 2.1 PJE 法を用いた GaAs および GaP の ALE | 10 |
| 2.1.1 背景 | 10 |
| 2.1.2 新たな ALE 技術である PJE 法を用いた GaAs-ALE | 10 |
| 2.1.3 GaAs-ALE 結晶の高純度化 | 18 |
| 2.1.4 PJE 法を用いた GaP-ALE | 20 |
| 2.1.5 まとめ | 22 |
| 2.2 PJE 法を用いた AlAs-ALE | 22 |
| 2.2.1 背景 | 22 |
| 2.2.2 TMAI を用いた AlAs-ALE | 22 |
| 2.2.3 TMAAI を用いた AlAs-ALE 低温成長化 | 25 |
| 2.2.4 まとめ | 28 |
| 2.3 光デバイスおよび電子デバイスへの応用を目指した InAs-ALE の開発 | 28 |
| 2.3.1 背景 | 28 |
| 2.3.2 TMIn を用いた InAs-ALE | 29 |
| 2.3.3 新たな原料を用いた InAs-ALE 成膜の高温化 | 31 |
| 2.3.4 まとめ | 35 |
| 第 3 章 ALE の応用技術 | 36 |
| 3.1 $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ 短周期歪層超格子の作製 | 36 |
| 3.2 $(\text{InAs})_n(\text{GaAs})_n\text{SLS}$ の作製と自然形成量子ドット | 37 |

| | | |
|--|--------------------------------|-----------|
| 3.3 | InGaAs への Be 高濃度ドーピング技術 | 43 |
| 3.4 | AlAs-ALE をバッファ層に用いた GaAs on Si | 46 |
| 3.5 | まとめ | 53 |
| 第4章 第一原理計算によるⅢ-V族化合物半導体 ALE 成長機構の解明 | | 54 |
| 4.1 | 背景 | 54 |
| 4.2 | セルフリミッティング機構 | 55 |
| 4.3 | 計算方法 | 57 |
| 4.4 | TMGa および中間生成物の基板表面での安定性 | 57 |
| 4.5 | 基板表面上での Ga 原子と Al 原子の安定性比較 | 60 |
| 4.6 | GaAs-ALE と AlAs-ALE 成長モデル | 64 |
| 4.7 | まとめ | 66 |
| 第5章 まとめ | | 68 |
| 5.1 | 本研究のまとめ | 68 |
| 5.2 | 今後の展開 | 69 |
| 所感 | | 71 |
| 参考文献 | | 72 |
| 謝辞 | | 85 |
| 論文リスト | | 86 |
| 国際会議プロシーディングリスト | | 88 |
| 国際会議リスト | | 88 |

第1章 はじめに

1.1 背景

Ⅲ-V 族化合物半導体は Si と比べて電子移動度が高く、直接遷移型の半導体であるため光学デバイスにも応用できるといった Si にはない優れた特徴を有する。例えば代表的なⅢ-V 族化合物半導体である GaAs の電子移動度は $0.85 \text{ m}^2/\text{Vs}$ であり Si の電子移動度 $0.15 \text{ m}^2/\text{Vs}$ の 5 倍程度である。これに加えて、Ga, Al, In などのⅢ族元素と N, P, As, Sb などの V 族元素を組み合わせることにより、様々な特性をもつ 3 元混晶や 4 元混晶を設計することができる¹⁻²⁾。江崎らにより 1970 年代に提唱された、結晶の周期性を人為的に制御した人工超格子もこの一例である³⁾。1980 年代から、Ⅲ-V 族化合物半導体で実用研究が始まり、人工的に半導体の物性値を制御して、所望の発光波長や動作周波数をもつデバイスをつくることが可能になってきた。さらに、1980~1990 年代において、これらの技術を用いた HEMT (High Electron Mobility Transistor)⁴⁾ や HBT (Heterojunction Bipolar Transistor)⁵⁾ といった電子デバイスや多層量子井戸半導体レーザ⁶⁻⁷⁾ のような光学デバイスの開発が盛んに行われるようになった。これらのヘテロデバイスは複数の半導体薄膜から形成されており、電子デバイスにおいては移動度の向上、光学デバイスにおいては発振波長の急峻化といった新たな性能の要求を満たすためには、薄膜と薄膜のヘテロ界面を制御性良く作製する成長技術の開発が求められていた。1980 年代までに MOVPE (Metalorganic Vapor Phase Epitaxy)⁸⁾, MBE (Molecular Beam Epitaxy)⁹⁾ といった薄膜成長技術が実用化されてきた。しかし、MOVPE や MBE といった技術だけでは、その原料結晶本来の性質を十分に引き出すことができなかった。特に、1980 年代からコンピュータや通信といった技術を飛躍的に向上させた半導体産業においては、半導体の究極の特性を引き出すことが必要になってきた。化合物半導体を用いるヘテロデバイスは将来的には原子 1 層まで完全に制御された急峻なヘテロ界面を持つエピタキシャル膜を必要としている。そこで、1 原子層毎 (layer by layer) に成膜を行い原子層レベルで結晶成長を制御するという究極の薄膜成長技術である原子層エピタキシー (Atomic Layer Epitaxy, ALE) 技術が注目され、各所で研究が開始された¹⁰⁻²¹⁾。これは物質の電氣的性質を人工的に設計していく手段を、人類が初めて、確立させようというこの時代の壮大な試みであった。さらに、この技術を実験室レベルではなく、量産レベルにすることで、現実の産業に寄与しなければならなかった。

ALE は layer by layer 成長を行うことが可能であるため、急峻なヘテロ界面の作製や大口径ウエハへの均一な成膜が可能となるといったデバイス作製において大きなメリットがある。しかし、その反面 layer by layer での成膜となるため、成膜速度は MOVPE や MBE に比べて遅くなるといったディメリットを有していた。そのため、研究は盛んに

行われていたにも関わらずなかなか実用化には至っていなかった。

近年、さまざまな分野で利用されている人工知能 (AI) やモノのインターネット (IoT) の進化の中で、半導体デバイスは欠かすことのできない基盤技術として重要な役割を果たしている²²⁻²⁵⁾。将来の IoT および AI 向けの 10 nm 以下のノードの半導体デバイスでは、高速や低消費電力など、これまでに比べて、はるかに高いパフォーマンスを要求される。ただし、これらの半導体デバイスは、従来から使われてきた集積回路内のトランジスタの数が約 2 年で 2 倍になると予測する「ムーアの法則」に従って製造するのは難しいと報告されている²⁶⁾。したがって、Si だけでは高速、低消費電力が難しくなってきた現在は AI や IoT の進化を持続させるためには、これらの半導体デバイスは「モア・ザン・ムーア」と呼ばれるブレイクスルー技術を介したものが必要となる²⁷⁾。Si 基板上への GaN HEMT や InP HBT の作製が検討されている現在において、Ⅲ-V 族化合物半導体薄膜堆積技術は、「モア・ザン・ムーア」のブレイクスルー技術として最も重要な技術の 1 つだといえる²⁸⁻³⁰⁾。中でも、ALE は、セルフリミッティング機構を有し原子層制御による半導体薄膜堆積が可能な技術であるため重要性は益々高まってきたといえる。

1.2 Atomic Layer Epitaxy (ALE) の歴史

1980 年代に開発された化合物半導体薄膜成膜技術である MOVPE や MBE では、各化合物半導体に対応する原料ガスをすべて同時に成膜室に供給して化合物半導体薄膜を合成していた。この場合、たとえば薄膜の厚さを制御する要因は、原料ガスの供給時間すなわち供給量となる。これに対し ALE では、化合物半導体を構成する各原料ガスを別々に交互に成膜室へ供給することにより、1 原子層毎に化学合成する。これを実現しているのは、1 原子層毎に自動的に薄膜の成長が停止する“セルフリミッティング”という機構であり、これについては後の節で述べる。したがって ALE では、その供給回数で膜厚を制御する。よって、これまでの成膜方法をアナログ成膜技術とするなら、これに対して、ALE、ALD はデジタル成膜技術と呼べる。ALE は 1970 年代にフィンランドの Suntola によって主に II - VI 族化合物半導体の成膜制御技術として提唱されものである¹⁰⁾。1980 年代には各種の研究機関で MOVPE、MBE といった薄膜結晶成膜技術に応用され、GaAs、AlAs といったⅢ-V 族化合物半導体をターゲットとして開発が進められてきた¹¹⁻¹⁸⁾。本節ではこれまでに発表されてきた ALE 技術を紹介する。

1.2.1 ALE の原理

Suntola が提唱した ALE の原理を説明する。図 1-1 は Suntola の特許に具体例として記載された 2 元化合物半導体膜を ALE で成膜する装置の一例として示された概念図であ

る¹⁰⁾。ここでは、2 元化合物半導体が A 元素と B 元素から構成されるとする。図 1-1 (a) は装置の断面図、(b) は装置の平面図である。真空室 10 内に設置されたディスク 12 上に基板 14 を固定させ、ディスク 12 を回転させながら、2 か所に隔離して配置された元素 A の原料ガス 13a および元素 B の原料ガス 13b に順次基板 14 が接するような構造となっている。基板 12 が固定されたディスク 12 回転方向を一定とすることにより、試料 14 は原料ガス 13 a と原料ガス 13 b とに順次接する構成となっている。試料 14 が原料ガス 13 a と原料ガス 13 b とに順次接する繰り返すことで、A 元素と B 元素が A-B-A-B と順次 1 原子層ずつ成膜することが可能となる。これに対して図 1-1 (c) は基板 14 が固定されたディスク 12c は動かない構成となっている。元素 A の原料ガス 20 a と元素 B の原料ガス 20 b にそれぞれに配置されたバルブ 15 a とバルブ 15 b を開閉することにより、基板 14 を交互に原料ガス 20 a と原料ガス 20 b に晒すことにより原子層成膜を行う。

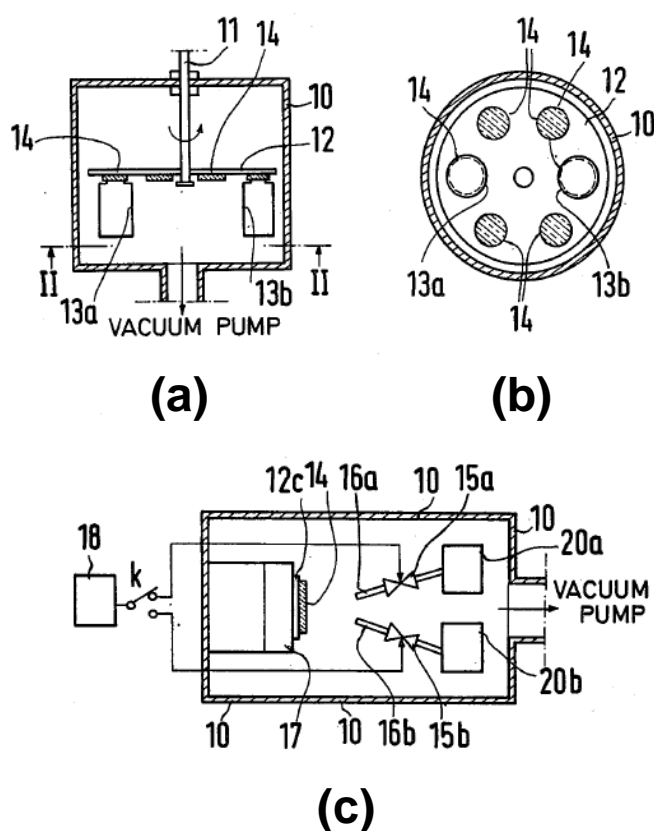


図 1-1 Suntola が考案した ALE 装置の概念図。(a)、(b)はそれぞれ試料を回転させて ALE を実現させるための装置の断面図 と平面図。(c) は、固定された試料に原料を別々に供給して ALE を実現させる装置。¹⁰⁾

1.2.2 MOMBE を用いた ALE (MLE)

Suntolaの特許にはALEの原理である基板表面に原料ガスを別々にかつ交互に供給することでⅡ-VI族化合物半導体およびⅢ-V族化合物半導体に適用できることが記載されている。Ⅲ-V族化合物半導体の実施例として記載されているのはGaPのALE成長である。その際、図1-1(a),(b)に示す装置を用い、ガラス基板上にGaPをALE成長している。Ga原子とP原子の供給量が記載されているのみで、具体的な原料物質の記載はない。

Ⅲ-V族化合物半導体の一つであるGaAsのALE成膜(GaAs-ALE)を初めて実証したのは東北大学の西澤らのグループである。^{11,12)} 成膜原料を別々に供給して1サイクルで成膜できるのはGaAs分子だということで、西澤らは一貫してALEではなく分子層成長(Molecular Layer Epitaxy MLE)と呼んでいる。^{11,12)} 実際に彼らが報告した、成膜装置と実験結果を図1-2に示す¹²⁾。基本となる装置は図1-1(a)に示した高真空(5×10^{-8} Pa以下)のMBE装置である。彼らの装置はGaの原料としてトリメチルガリウム(TMGa)、Asの原料としてアルシン(AsH_3)を、ノズルでバルブを介して交互に基板上に供給するものである。図1-1(a)に示す装置の構成は、基板を固定して原料ガスを切り替える構成となっており、Suntolaが提唱した構成のうち図1-1(c)に相当する装置構成である。彼らは、450℃から600℃までの基板温度で成膜を行った結果、図1-1(b)に示す膜厚とTMGaの関係を得ている。また、彼らは基板温度500℃において、TMGaの供給量の増加に対して、成膜したGaAsの膜厚が飽和傾向にあることを確認したとしている。しかしその温度領域は500℃近辺のみである。

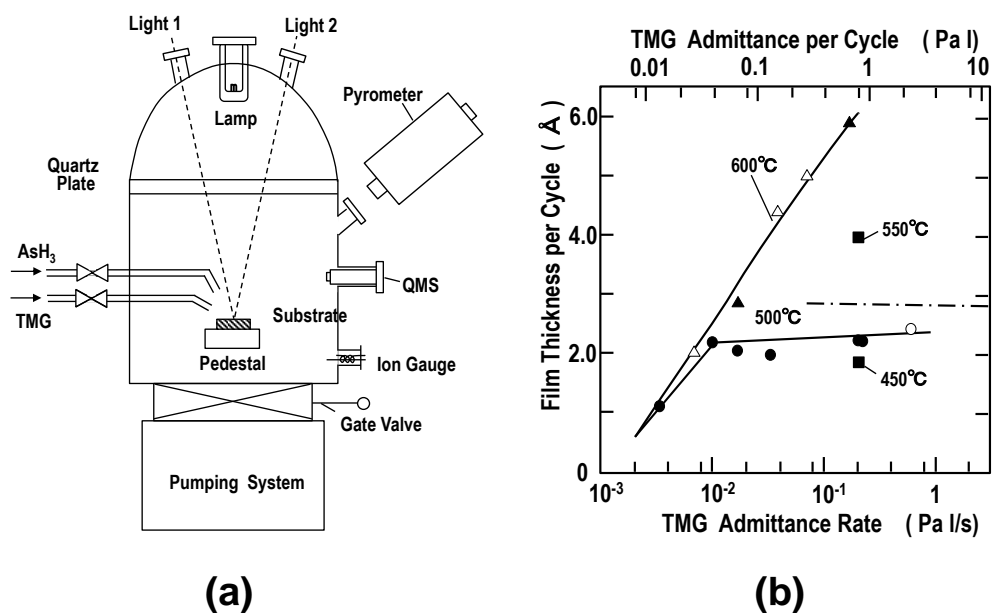


図1-2 MOMBE装置を用いたALE(MLE)装置と成膜結果¹¹⁾

1.2.3 MOVPE を用いた ALE

西澤らのグループに続いて、ノースカロライナ大の Bedair らのグループから MOVPE 装置を基本とした GaAs-ALE が報告されている^{13, 14)}。彼らが報告した、装置および 1 サイクル毎の膜厚と TMGa 共有量との関係を図 1-3 にまとめた。彼らの成膜方法は、減圧 MOVPE 装置に設置された回転機構を有するサセプタ上に設置させた GaAs 基板に、TMGa と AsH₃ を H₂ キャリアガスとともに供給するものである。彼らの装置構成は、Suntola の提唱した図 1-1 (a), (b) に示す装置構成と同様である。図 1-3 (b) 中の 2 つの横線はそれぞれ GaAs(100) および (111) 基板上へ成膜した 1 サイクル毎の GaAs 膜厚が 1 分子層となった場合を示している。基板温度 450°C ~ 700°C の範囲で GaAs(100) および GaAs(111) 基板を用いた場合、TMGa の流量を約 2 ~ 20 $\mu\text{mol}/\text{min}$ の範囲で変化させてもセルフリミットングが観測されたとしている。ただし、それぞれの条件に対して詳細なデータの開示は無く、どの程度セルフリミットング機構が働いているかの詳細は不明である。

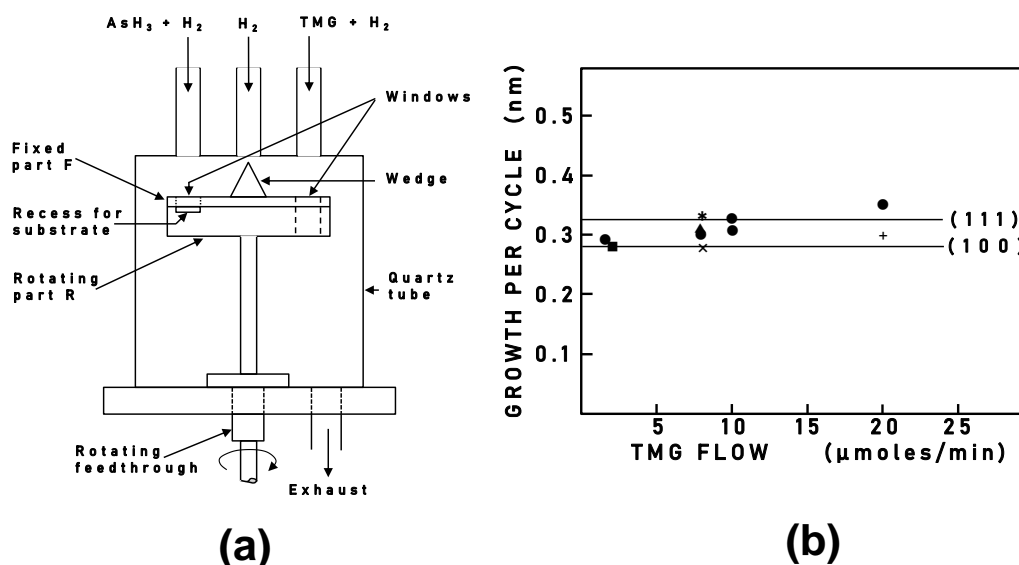


図 1-3 MOVPE 装置を用いた基板回転タイプの ALE 装置 (a) と 1 サイクル毎の膜厚と TMGa 共有量との関係 (b)¹⁴⁾

- (100) 基板 ● : Ts=630°C、AsH₃=52 $\mu\text{mol}/\text{min}$
 ■ : Ts=450°C、AsH₃=156 $\mu\text{mol}/\text{min}$
 + : Ts=450°C、AsH₃=410 $\mu\text{mol}/\text{min}$
 * : Ts=630°C、AsH₃=410 $\mu\text{mol}/\text{min}$
 × : Ts=700°C、AsH₃=52 $\mu\text{mol}/\text{min}$
- (111) 基板 ▲ : Ts=630°C、AsH₃=52 $\mu\text{mol}/\text{min}$

1.2.4 クロライド VPE を用いた ALE

NEC の薄井らのグループは塩化物を原料に用いた ALE の報告を行っている^{15, 16)}。クロライド VPE を用いた ALE 装置を図 1-4 (a) に示す。個体 Ga を HCl に晒すことで発生する GaCl が流れる反応管と AsH₃ が流れる反応管を、それぞれに基板を移動させることで GaAs-ALE の成膜行う。基板を動かす構成ということで、Suntola の提唱した図 1-1 (a), (b) の装置構成と同様である。彼らが得た成膜結果を図 1-4 (b) に示す。図の縦軸は成膜速度 (1 サイクル毎の膜厚)、横軸は HCl の流量 (Ga 原料 GaCl の流量に相当) である。HCl の流量の増加に対して成膜速度が GaAs の 1 サイクル毎 1 分子層で飽和するセルフリミッティングが確認できている。

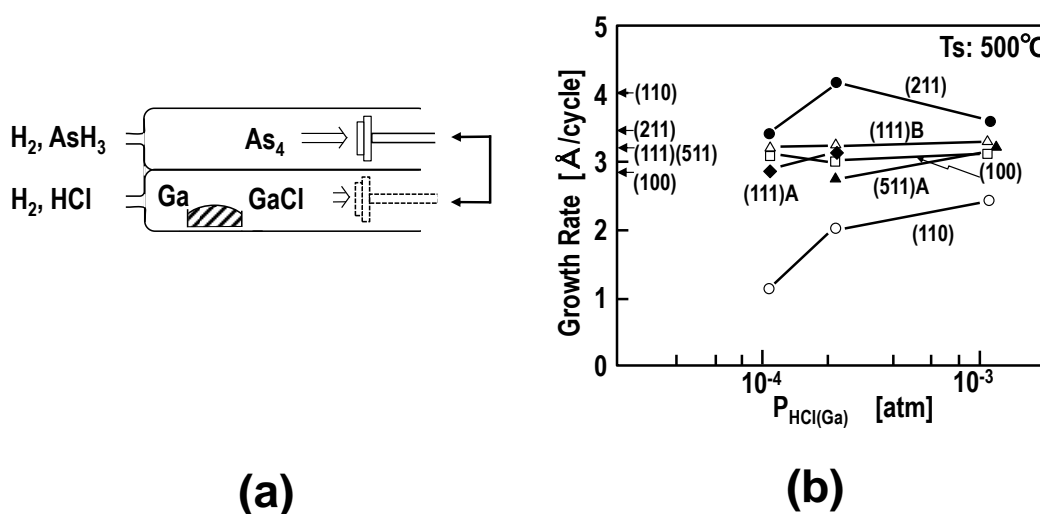


図 1-4 クロライド VPE を用いた ALE 装置と成膜結果¹⁵⁾

1.2.5 レーザ照射 MOVPE を用いた ALE

理化学研究所の青柳らのグループは MOVPE の原料ガス供給時にレーザ照射する構成の ALE を報告している^{17, 18)}。開示されている原料ガス供給および Ar レーザ照射のシーケンスおよび膜厚と TMGa 供給量との関係をそれぞれ図 1-5 (a), (b) に示す。明確な装置構成は明らかになっていないが、基板を固定して原料ガスを交互に供給する構成で、Suntola が提唱した構成のうち図 1-1 (c) に相当する構成ではないかと推察される。原料ガスに TMGa と AsH₃ を使い、図 1-5 (a) に示すとおり、Ar レーザ照射は TMGa の供給と同期させて GaAs-ALE 成長を行っている。図 1-5 (b) に基板温度が 400°C での、GaAs-ALE 成長速度と TMGa 供給量の関係を示す。TMGa 供給量が増加しても 1 サイクル毎に GaAs 1 分

子層で飽和するセルフリミッティングが確認されている。基板温度を変化させた場合のデータでは基板温度 365℃～430℃においても同様な結果が得られている。これに対し、レーザ照射を行わない場合、成長速度は基板温度に依存する結果となり、セルフリミッティングは観察されていない。

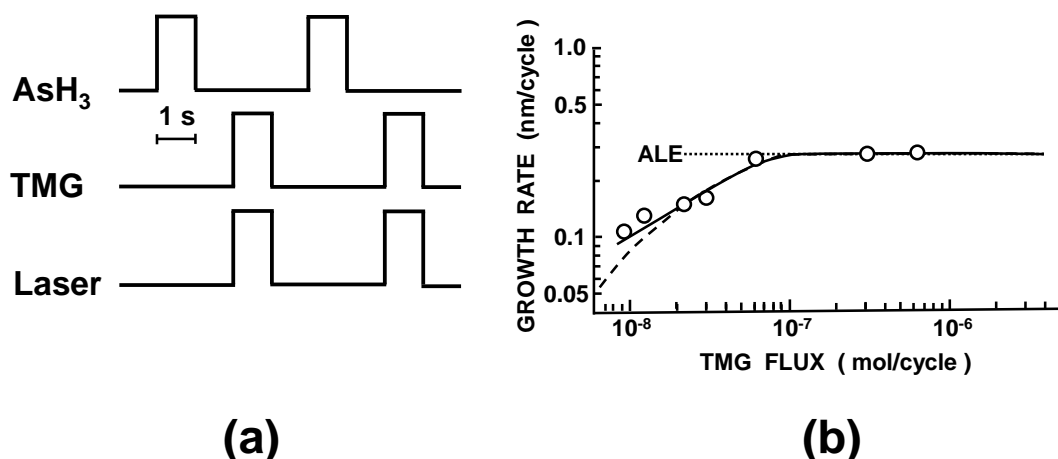


図 1-5 レーザ照射 MOVPE を用いた ALE の供給シーケンスと成膜結果 ¹⁸⁾

1.2.6 これまでの ALE の課題

Suntola が最初に主に ZnS 等の II-VI 化合物半導体向けに提唱した ALE の原理は、その後本節の 1.2.2 項～1.2.5 項で述べたとおり、各研究機関において III-V 族化合物半導体にも適用されてきた。II-VI 化合物半導体の場合は、II 族元素も VI 族元素も蒸気圧が高いため、それぞれの原子が過剰に吸着することなく、単に原料を別々に供給するだけでセルフリミッティングが得られる。しかし、III-V 族化合物半導体の場合 V 族元素は蒸気圧が高いが III 族元素は蒸気圧が低いため、単に原料ガスを別々に供給したのでは、III 族原料が過剰供給された場合にそれぞれの元素が凝集してしまう可能性がある ¹⁴⁾。

1.2.2 項と 1.2.3 項に記載したこれまでの報告は、それぞれ Suntola が提案した装置構成図 1-1 (a), (b) および (c) に沿って、TMGa、AsH₃ を用いて GaAs-ALE 成膜を行っている。1.2.2 項に記載の装置は、セルフリミッティング機構が確認されている温度領域が 500℃ 近辺のみと狭い上、高真空装置であるため、高速なガスの切り替えが難しいと考えられる。また、1.2.3 項に記載の構成は、そのままでは、複数のガス供給が難しく、装置構造が複雑なため基板の大口径が困難な構造と考えられる。

これに対して、1.2.4 項の構成は TMGa より分解温度が高い GaCl を用いているため、表面に Cl が吸着したままの状態が維持できるので、TMGa を用いた GaAs-ALE に比べて広

範囲の温度領域でセルフリミッティング機構が確認できている。しかし、1.2.4 項の構成はそれぞれの成膜をおこなうたびに反応管を入れ替える必要があり、基板の大口径化や急峻な界面の作製には不向きであると思われる。

1.2.5 項の構成は、基板にレーザ照射が必要なため複数のガスへの対応が難しく、さらに、成膜可能な面積は小さい。1.2.5 項の構成も基板の大口径化や急峻な界面の作製には不向きであると思われる。

そこで、これらの課題を解決するために、Ⅲ原料供給時間に対して明確なセルフリミッティング機構を有し、高純度な結晶を大面積に形成できる可能性を有する新たな ALE 技術の開発を行った。この結果を 2 章で報告する。

1.3 解析技術としての ALE

MOVPE 法や MBE 法においては、化合物半導体原料を同時に供給する手法をとっているため、基板表面での反応だけでなく気相中および相互の反応があり、結晶成長機構を説明する際、複雑な反応経路を考慮する必要がある。しかし、原料ガスを別々に基板に供給する ALE においては原料自身が熱分解する気相反応は考慮する必要はあるが、基本的に基板表面との相互作用のみを考慮することで結晶成長の反応過程を解析できる。

Ⅲ-V 族化合物半導体の ALE においては、それぞれの化合物の原料ガスの供給を成膜途中で止める工程が入る。原料ガスを止めたタイミングで電子や光を照射して表面状態を観察すればどのように結晶成長が進んでいるのが分かる。実際に、反射高速電子回折 (Reflection High-energy Electron Diffraction、RHEED)、反射率差分光法 (Reflectance-difference Spectroscopy、RDS) といった表面観察技術を用いてその場観察を行うことにより成膜機構の検討を行った報告がある。^{36,37)}ただし、これらの報告は表面反応の評価を行うために高い真空装置内で実施されているため、気相雰囲気で行う ALE 成膜に対して、厳密な意味でのその場観察にはなっていない。

1.4 本研究の目的

layer by layer 成長が可能な ALE の究極の目的の一つは、種類の異なる化合物半導体薄膜を自由に組み合わせ、新たな物性を有するデバイス構造を作製することにある。もし、実際に組み合わせを行いたい膜の成膜温度領域が異なる場合、成膜中に温度を変える必要がでてくる。しかし、デバイス製造を考慮した場合、装置構造上成膜中の同じ反応装置内での温度の変更は困難であり、装置を移動する場合は成膜を中断することとなるため時間を要する上、膜と膜の界面品質が変化する可能性があるため望ましくはない。そのため、ALE 技術を応用して将来的なデバイス製造を作製する場合、それぞれの

化合物半導体薄膜を同じ成膜温度領域で成膜を可能とする必要がある。2節で紹介したとおり、これまでの MOVPE を用いたⅢ-V 族化合物半導体の ALE に関する報告においては、GaAs が中心で他の材料に関する報告は少ない。さらに、GaAs に関しても ALE 成膜可能な 500℃近傍のみであり温度領域は狭い。また、3節で述べたとおり、ALE の成膜機構も厳密な意味では明確にはなっていない。

そこで、本研究では、ALE をデバイス作製応用可能な技術に発展させることと、その成膜機構の解析を行うことを目的とする。

具体的には、以下のとおりである。

- 1) セルフリミットング機構が広い温度領域で働く新たな ALE 技術の開発を行う。さらに、GaAs 以外のⅢ-V 族化合物半導体材料の ALE 成膜を試みるとともに、新たなⅢ原料を開発し、ALE の成膜温度領域を拡大させ成長の自由度を向上させる。
- 2) ALE を用いて、短周期歪層超格子、GaAs on Si、高濃度ドーピングを試し、ALE 技術のデバイス作製の応用への可能性を示す。
- 3) 第一原理計算を用いて、基板上におけるⅢ族原料および異なる原子配列の吸着エネルギー計算を行い、基板表面原子の安定性を比較検討することにより、ALE の結晶成長機構に関してこれまでのモデルを検証する。

各章の概要は次のとおりである。

第1章では、研究背景およびこれまで報告されているⅢ-V 族化合物半導体の ALE 技術の紹介と課題の指摘を行った上で研究の目的について述べる。

第2章ではこれまでの課題を解決し、広い温度領域でセルフリミットングを実現した新たな ALE 技術である PJE 法について GaAs-ALE を中心に述べ、GaP-ALE にも適応可能なことを述べる。また、GaAs-ALE とは異なり 2 分子層でセルフリミットングを有する AlAs-ALE について述べる。さらに、これまで報告の少なかった InAs-ALE についての検討結果と新たに開発した原料を用いて、GaAs-ALE と同じ温度領域まで成長温度を拡張したことを述べる。

第3章では、PJE 法による ALE 法の応用技術について述べる。まず、 $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ 超格子の作製に挑戦し、ALE 法の成膜制御性の良さを示す。次に、将来のデバイス作製に向けて、InGaAs 自然形成量子ドットの作製と高濃度ドーピング技術の開発についても述べる。さらに、AlAs-ALE 成長の低温化と GaAs on Si のバッファ層としての AlAs-ALE 応用も含めて述べる。

第4章では、第一原理計算による GaAs 基板表面上での TMGa および中間生成物の吸着安定性比較、Ga 原子と Al 原子の安定性比較を行った結果を述べる。さらに、得られた結果を基に GaAs-ALE と AlAs-ALE のセルフリミットング機構を考慮した成長モデルについて述べる。

第5章では本研究を総括する。

第2章 新たな ALE としての PJE 法の開発

2.1 PJE 法を用いた GaAs および GaP の ALE

2.1.1 背景

1 章 3 節で記載したとおり、これまでに、GaAs-ALE の研究開発を開始した各研究機関が、GaAs の成長が 1 サイクル毎に 1 分子層で停止する“セルフリミッティング機構”を報告している^{11, 13, 15, 17)}。しかし、その内容は高真空装置を用いたもの¹¹⁾であったり、原料ガスを別々の窓から吹きかけただけのもの¹³⁾であったり、原料供給後にレーザを照射するもの¹⁷⁾であったりして、基礎的な研究にとどまっていた。これらの方法では、いずれも急峻な原料ガスの切り替えや基板の大口径化が困難な装置構成であるため、デバイス量産への応用には不向きである。さらに、いずれの報告もセルフリミッティング機構が確認されている温度領域が狭く、拡張性に乏しいといった問題点があった。そこで、量産デバイスへの応用も視野に入れ、広い基板温度でセルフリミッティング機構を実現できる新たな ALE 技術のひとつである Pulsed Jet Epitaxy (PJE) の開発を行った^{19, 38, 39)}。

2 章 2 節で詳細に述べるが、Ⅲ-V 族化合物半導体の ALE 法において、重要な点は、Ⅲ族原料ガスをいかに基板表面まで分解させないで供給するかということである。これを実現するために、PJE 法では、従来の ALE 技術に比べて原料ガスを高速に反応管へ供給することとし、そのための MOVPE 装置も新たに開発した。この章では PJE 法を実現するための装置、およびこの方法を用いた GaAs-ALE についての成長結果を述べ、さらにその成長機構に関して検討する。

2.1.2 新たな ALE 技術である PJE 法を用いた GaAs-ALE

まず、Ⅲ-V 族化合物半導体の中で最も ALE の研究が行われている^{11, 13, 15, 17)} GaAs について、成膜速度の成膜条件（原料種類、原料供給時間、原料供給量、パージ時間、基板温度、基板面方位）依存性と成膜した結晶の不純物濃度を調べた。研究初期段階では、従来の MOVPE 装置を用いて、原料ガスとしてトリメチルガリウム (TMGa) とアルシン (AsH_3) を単純に交互に供給して GaAs 成膜を試みた⁴⁰⁾。図 2-1-1 に成膜速度と TMGa 供給時間の関係を示す。TMGa 供給時間が増加するにつれて成膜速度が 1 分子層に達した後も徐々に増加してしまい、十分なセルフリミッティング機構を得ることができなかった。

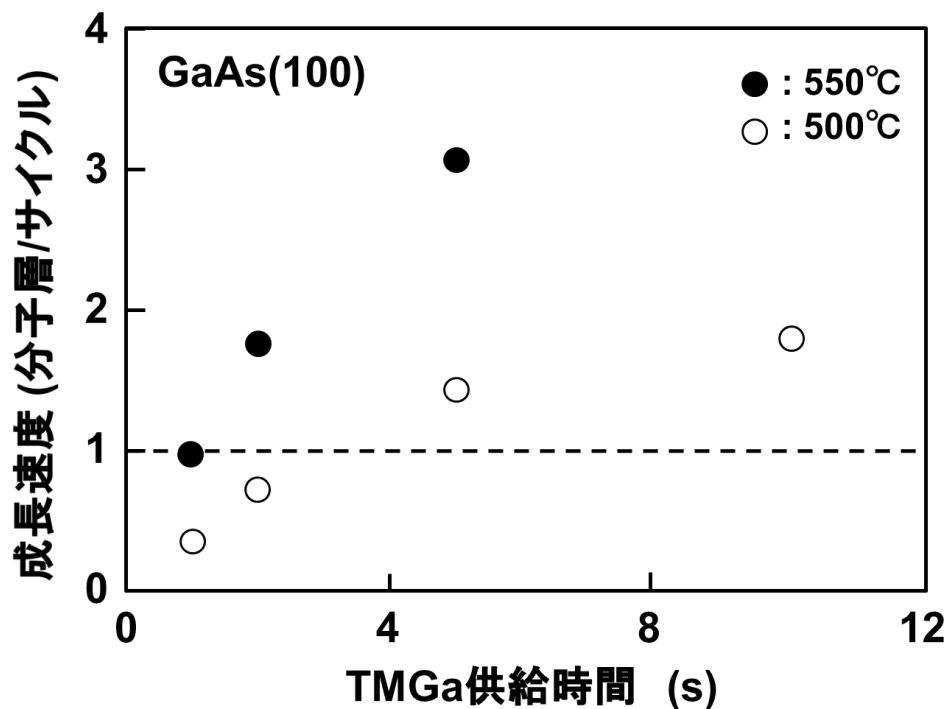


図 2-1-1 成膜速度の TMGa 供給時間依存性

この結果からは供給された TMGa は、加熱された基板からの熱影響を受ける境界層⁴¹⁾で熱分解され、TMGa が Ga に分解していることが推察された。TMGa は Ga 金属にまで分解してしまうと蒸気圧が低い (1 Pa 1037K) ために一原子層吸着した後も TMGa が供給されると、分解した Ga が基板表面で凝集してしまい、その後の AsH₃ の供給で徐々に膜厚が増加してしまうためと考えられる。実際に TMGa の供給量が過剰になると基板表面に Ga のドロップレットが確認されている。TMGa の分解を抑制するためには、境界層を極限まで減少させる必要がある。そのために、原料ガスをガスノズルから高速に基板に噴射し、大容量ポンプを用いて高速排気し、反応管と基板サセプタはガスの乱流や渦流が生じないように構造の最適設計を行った¹⁹⁾。実際のガス流速は図 2-2-1 で用いた反応管が 1.02 m/s であったのに対して PJE 用に設計した反応管の流速は 63.2 m/s であった。境界層の厚さは厳密には決定できないが、PJE 用の反応管を用いることにより、約 1/8 の厚さに減少させた。

PJE 法の Ga の原料としては、図 2-1-2(a)に示す、TMGa を用い、As の原料としてはアルシン (AsH₃、H₂ 希釈 10%) を用いた。TMGa の他に MOVPE に一般的に用いられ、GaAs-ALE でも実施例が報告⁴²⁾されている Ga 原料としては、図 2-1-2(b)のトリエチルガリウム (TEGa) もあるが、後述するとおり、セルフリミッティング機構は確認されず、ALE 原料には適していないことが分かっている。

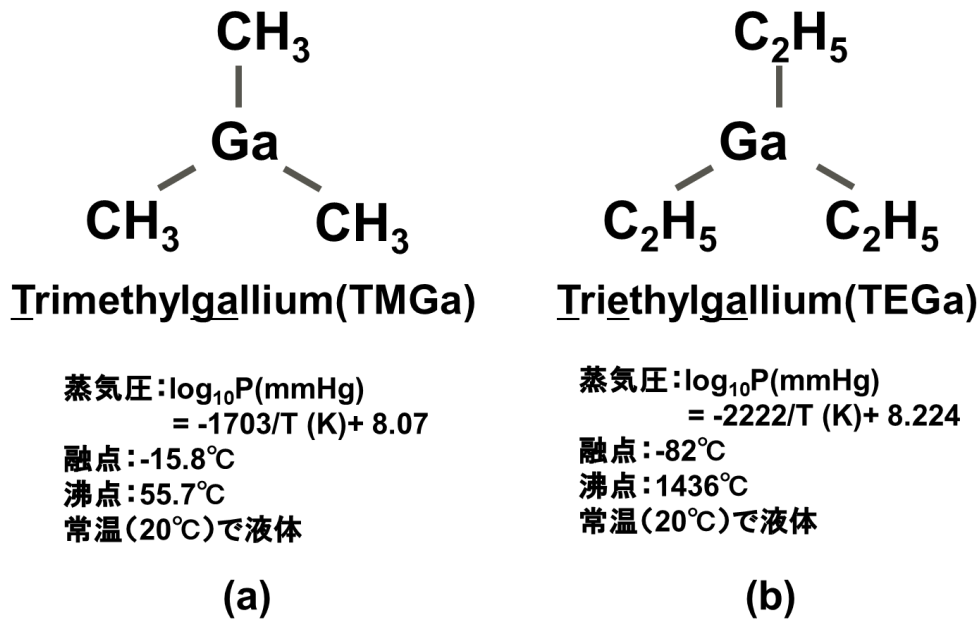


図 2-1-2 Ⅲ族原料の構造 (a)トリメチルガリウム、(b)トリエチルガリウム

次に、原料ガス供給系を含む PJE の装置構成を図 2-1-3 に示す。Ⅲ原料を基板表面まで分解させずに供給するために、ガスが下から上に流れるチムニー型で、気相中でのガス交じりがなく層流になるように設計した構造の石英製リアクタを用いた。キャリアガスとしては H_2 を用い、恒温槽で一定の温度としたⅢ族原料をバブリング方式で供給した。それぞれのマスフローコントローラー (MFC) で、流量制御した原料ガスをリアクタ直前に設置したマニホールドバルブを用いて、ベントアンドラン方式⁴³⁾でガス切り替えを行い、減圧下 (2700 Pa) で全体流量が一定 (2000 sccm) となるようにして原料供給を行った。

成膜に用いた GaAs(100) 基板を、成膜前に油脂洗浄 (アセトン、メタノール) を行った後、硫酸+過酸化水素で表面洗浄を行った。ロードロックチャンバー内でグラファイト製サセプタに基板をセットして窒素置換した後に、ロードロック室を $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで排気してから、その基板を成膜を行う石英製の反応管内に移動した。あらかじめ反応管内を窒素から水素に置換してサセプタを高周波 (RF) 加熱し、基板温度を所定の成膜温度 (例えば 500°C) まで上昇させて原料ガスの供給を行い、GaAs-ALE 成膜を行った。サセプタ内に設置した熱電対を用い基板温度を測定した。成膜後は、水素雰囲気中で基板を 50°C まで冷却し、水素から窒素に置換し、常温に戻してからロードロック室に基板を移動し取り出しを行った。

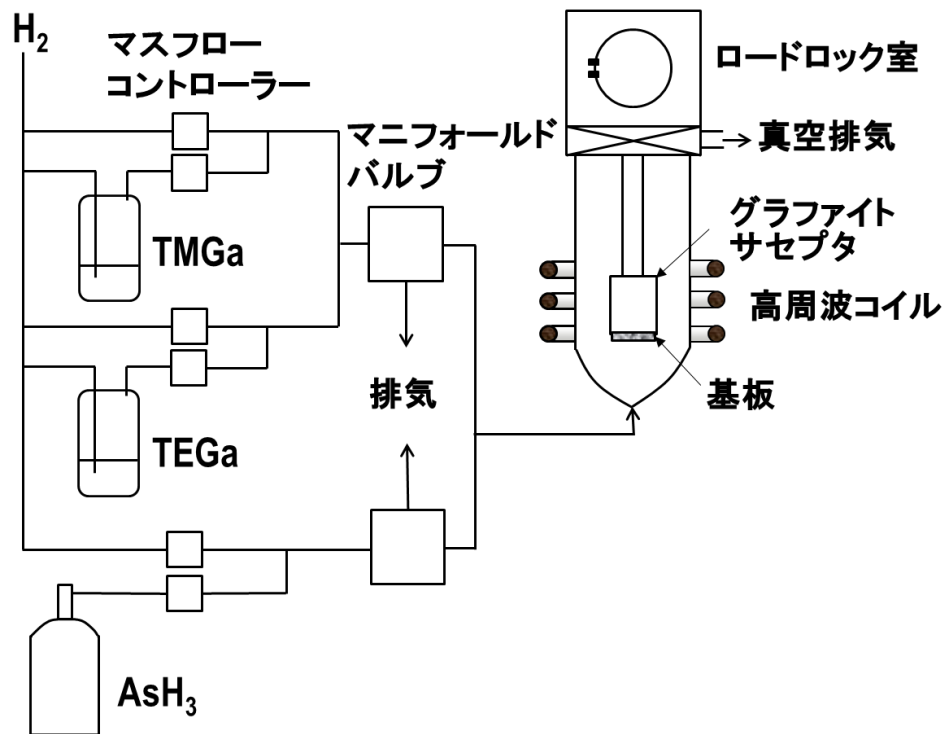


図 2-1-3 PJE に用いた装置の概略図

次に、原料ガスの供給シーケンスの概略図を図 2-1-4 に示す。縦軸は各原料がガスの供給オンオフ状態を示し、横軸は時間を示している。ALE の 1 サイクル、すなわち III 族原料 (TMGa) 供給 \Rightarrow H_2 パージ \Rightarrow V 族原料 (AsH_3) 供給 \Rightarrow H_2 パージを繰り返して GaAs を成膜した。

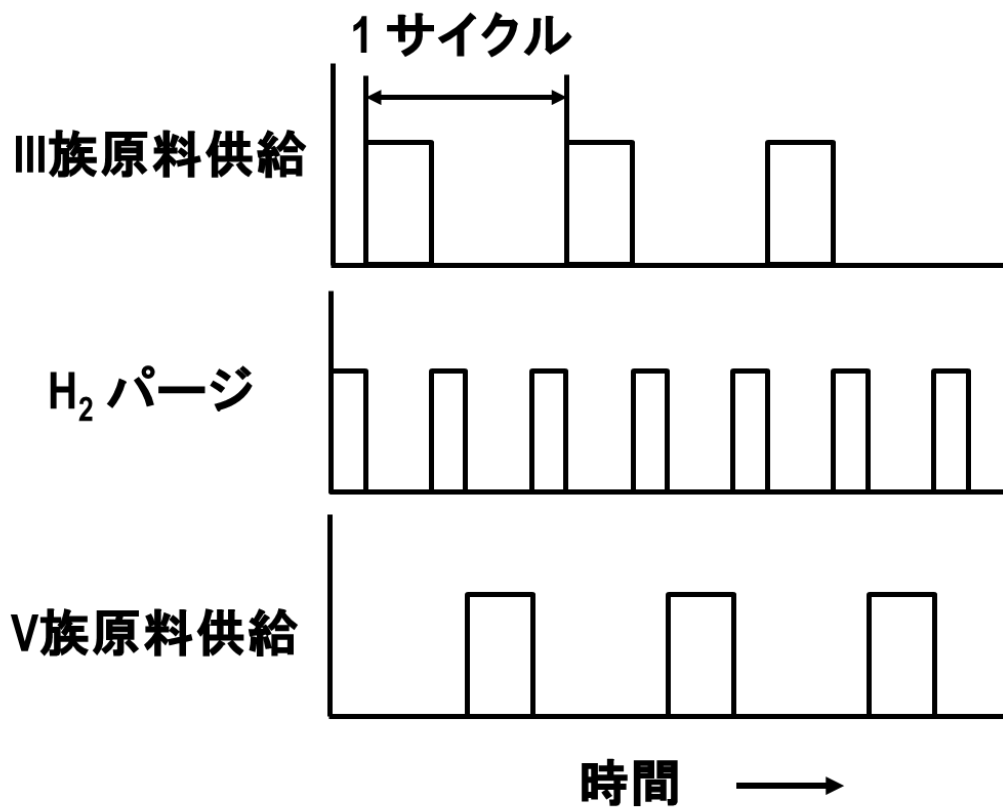


図 2-1-4 ALE のガスパルスシーケンスの概略図

次に、成膜を行った GaAs-ALE 膜の膜厚測定の見測方法を図 2-1-5 に示す。2 cm × 3 cm の矩形 GaAs 基板表面に蒸着した厚さ 100 nm の SiO₂ にレジスト膜を塗布し、露光により SiO₂ のパターニングを行っておく。SiO₂ がパターニングされた基板を用いて GaAs-ALE 成膜を行う。GaAs-ALE 成膜後に、試料の SiO₂ をフッ化水素水溶液で除去する。触針式表面形状測定器 (Sloan 製 Dektak3030) を用いて、SiO₂ が除去されて露出した GaAs 基板部分と成膜された GaAs-ALE 膜部分の段差を測定して、膜厚測定を行った。得られた GaAs の膜厚を ALE のサイクル数で割って 1 サイクル毎の成長膜厚を求め、これを成長速度と定義した。また、〈100〉結晶軸方向の GaAs の成長では、格子定数 (0.5653 nm) 内には 2 分子層の GaAs が形成されているため、半分の (0.2827 nm) を 1 分子層の厚さとして用いることとした。

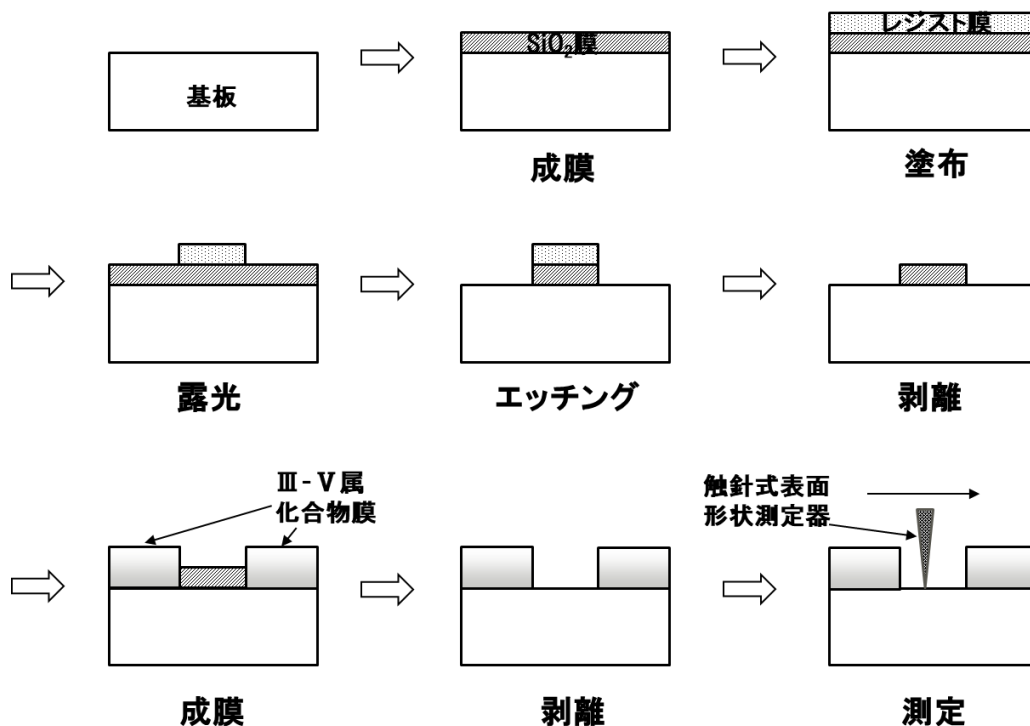


図 2-1-5 膜厚測定方法

実際に、Ga 原料として TEGa、As 原料として AsH₃ を用いて、GaAs-ALE を行った結果を図 2-1-6 に示す。横軸に TEGa の供給時間、縦軸に成膜速度を表す。350℃～480℃の間での GaAs-ALE 成長を試みたが、成長速度が GaAs の 1 分子層で飽和する明確なセルフリミットングは確認できなかった。さらに、GaAs の 1 分子層を超えた成長速度で成膜を行った際の GaAs 結晶の表面には、Ga のドロレットが観察された。ここで、TEGa は H₂ 中での分解温度が 220℃～330℃との報告があり⁴⁴⁾、これは、TMGa の場合の 370℃～460℃に比べて低い。また、その反応機構も TMGa は、水素化分解とされているのに対して、TEGa は Ga と結合しているエチル基が水素引き抜き反応を起こしてエチレンが生成するβ脱離が主反応とされている。したがって、TEGa を用いた場合にセルフリミットングが確認されなかったのは、TEGa が気相中で分解されて Ga 金属として基板に供給されているためと考えられる。

次に、TMGa と AsH₃ を用いた GaAs-ALE の結果を図 2-1-7 に示す。横軸に TMGa の供給時間、縦軸に成膜速度を表す。TEGa を用いた場合とは異なり、460℃～550℃の広い領域で明確なセルフリミットングが確認された。これは TMGa が基板表面まで分解されないで供給され、基板表面で Ga 原子に分解していることを示しており、TMGa は Ga 原料として ALE に適した原料といえる。

V 族原料の As は蒸気圧が成膜温度近傍で高いため (1×10^4 Pa 781K)、過剰の As が

供給されても As 表面に 1 分子層以上余分に吸着することなく、AsH₃ 供給の際には、自動的にセルフリミッティング機構が働くようになる¹⁴⁾。

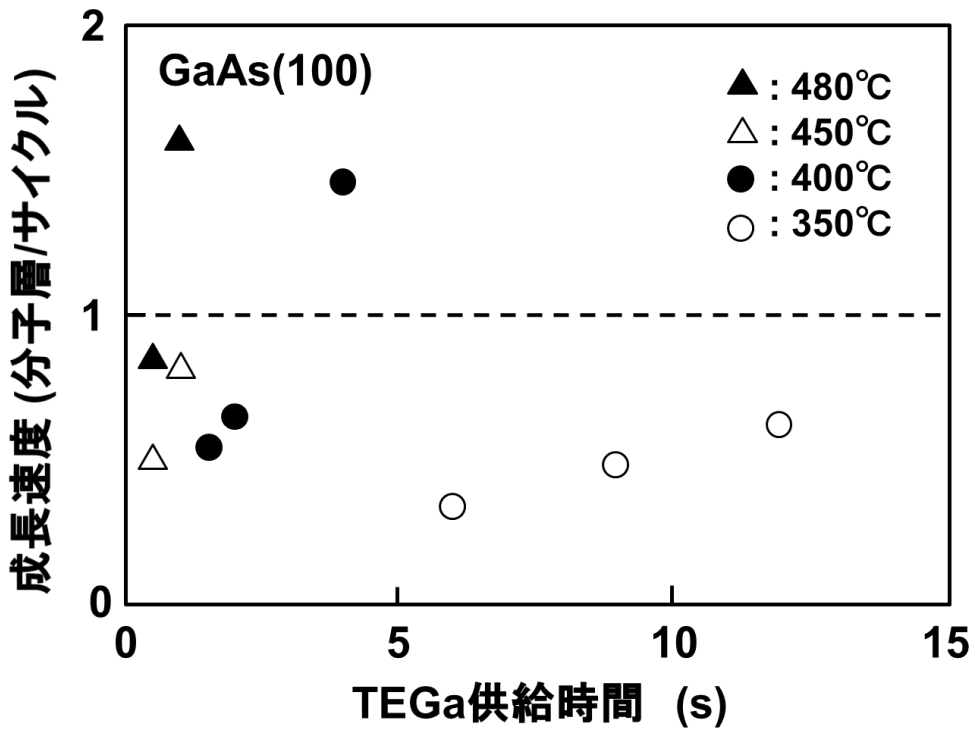


図 2-1-6 成長速度の TEGa 供給時間の依存性

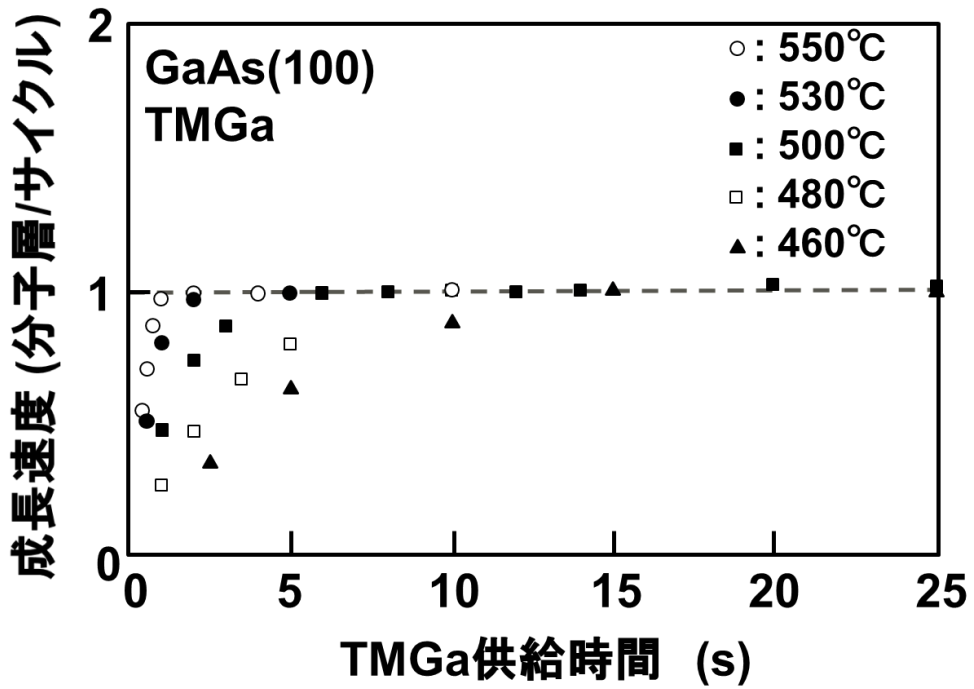


図 2-1-7 成膜速度の TMGa 供給時間依存性¹⁹⁾

さらに 500°Cにおいて、成長速度に対して TMGa 供給量を変化させた結果を図 2-1-8 に示す。この場合も、供給時間が 6 s 以上では GaAs1 分子層分で飽和する明確なセルフリミットングが確認された。しかし、供給時間が短い場合は GaAs1 分子層分以下で成膜速度が飽和する傾向がみられた。これは、500°Cでの基板表面において原料である TMGa が表面分解する時間が必要であり、ALE 成長が表面反応律速であることを示している。つまり、基板表面 TMGa が分解するだけの十分な時間がないと見かけ上 GaAs1 分子層分以下のセルフリミットングとなってしまうのである。逆に基板表面 TMGa が分解するだけの十分な時間があれば、供給量がばらつても GaAs1 分子層分以下のセルフリミットングが得られることを示している。また、1 分子層になる時間をうまく選択すれば、供給量に対しては、疑似的にセルフリミットングがあるように見せることが可能となる。つまり、表面反応律速である ALE に関していうならば、原料供給時間に対して、セルフリミットング機構が働いていることが、必要であると考ええる。

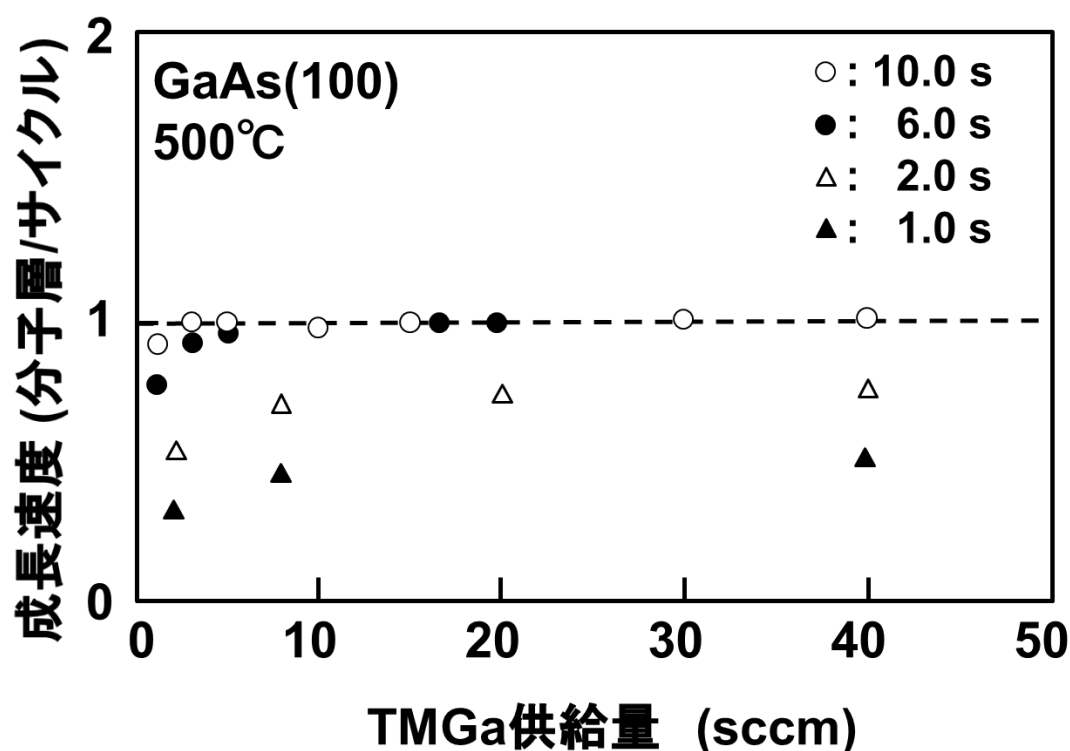


図 2-1-8 GaAs (100) -ALE 成膜速度の TMGa 供給量依存性³⁸⁾

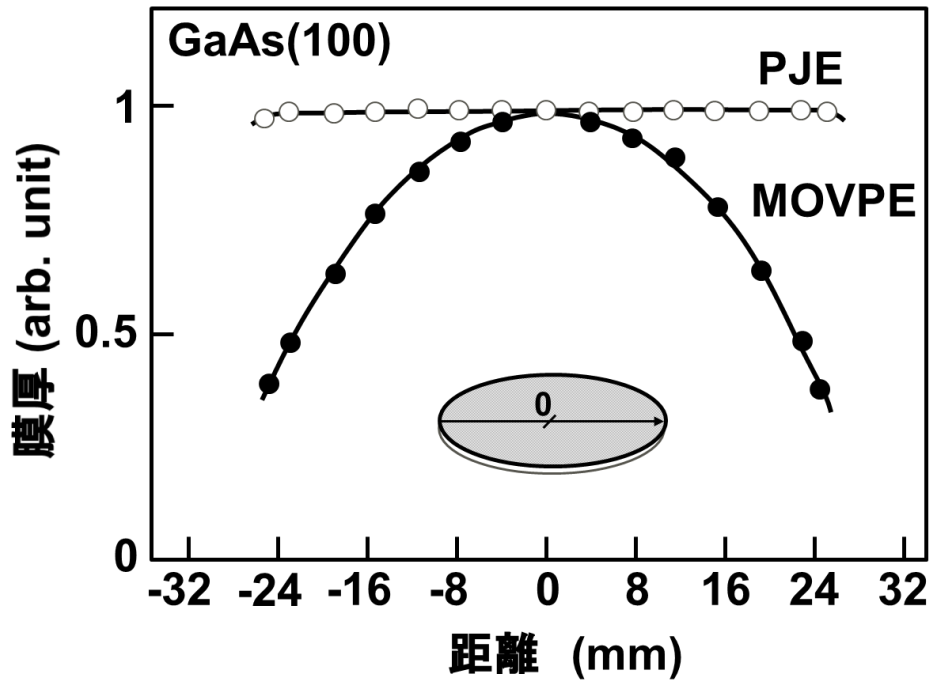


図 2-1-9 同一装置内で GaAs-ALE と GaAs-MOVPE を成膜した場合の 2 インチ GaAs (100) 基板上での膜厚分布比較 ³⁹⁾

同じ装置内で、PJE 法と MOVPE 法を用いて 2 インチ GaAs(100) 基板上にそれぞれ GaAs 膜を成膜した場合の成膜分布を図 2-1-9 に示す。なお、用いた装置は MOVPE 用にガス分布を調整したものではなく、MOVPE で膜厚分布改善のために用いるサセプタの回転等を行っていない。

PJE 法を用いた場合は、MOVPE 法を用いた場合に比べて面内の膜厚分布は極めて良好 ($\pm 1\%$) である。これは基板面内で原料ガス濃度分布（この場合は原料ガスの吹き付けが中央に集中する中心が濃く、逆に周辺が薄いと考えられる）があったとしても、セルフリミッティング機構が働くため膜厚分布が均一となっていると考えられる。この結果は、今後大口径ウエハを用いた場合や、凹凸を有するパターンウエハのように、面内で濃度分布が発生する可能性のあるウエハに対して成膜を行う際においても、ALE 法を用いれば膜厚分布の均一な膜が形成できることを示唆している。

2.1.3 GaAs-ALE 結晶の高純度化

有機金属を原料として用いる MOVPE においては、C が残留不純物として結晶内に存在してしまう。特に表面反応律速となる TMGa 用いた GaAs-ALE においては、 10^{18} cm^{-3} 以上の正孔濃度を有する p 型の結晶となってしまう ³⁹⁾。GaAs-ALE を実用化する上で、残留不純物濃度が高いことは、不純物濃度を制御したデバイスを作製するためには極めて深刻

な問題となる。そこで、GaAs-ALE の残留不純物を抑制するための検討を行った。

まず、TMGa と AsH₃ を用いた GaAs-ALE のキャリア濃度（残留不純物である C 濃度に対応）⁶⁾ と TMGa の供給時間依存性を検討した。基板温度 550°C でのキャリア濃度と成膜速度の TMG 供給量依存性の結果を図 2-1-10 に示す。この結果は、TMGa 供給時間が増加するにつれ成長速度は一定であるが、C 濃度が増加する傾向があることを示している。成長速度と併せてみると、Ga 1 層で覆われた後も TMGa に晒されることで C が結晶に取り込まれていることがわかる。同様な結果が TMGa 供給量に対しても得られている。逆に、TMGa の供給時間や供給量を減少させることで C 濃度を減少させることが可能である。Ga が基板表面を 1 層で覆った直後に供給を停止することで、最も C 濃度を減少させることができる。

次に、GaAs-ALE のキャリア濃度および成長速度の AsH₃ 供給時間依存性を図 2-1-11 に示す。AsH₃ の場合は、TMGa とは逆に、供給時間を増加させることで C 濃度を減少させることができる。これは、TMGa 供給後に結晶表面に吸着している残存 C を AsH₃ 供給で取り除くことができることを示している。ただしその効果は、本条件下では、15s 以上 AsH₃ の供給を行っても C 濃度は一定になりそれ以上は減少しないようである。

以上の結果から、GaAs-ALE の残留不純物を抑制するためには、TMGa 供給時間を極力短くし、AsH₃ の供給を長くすることが有用であることが判明した。これらの条件を活用して、キャリア濃度 $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ の高純度な GaAs-ALE 結晶が作製可能となった。

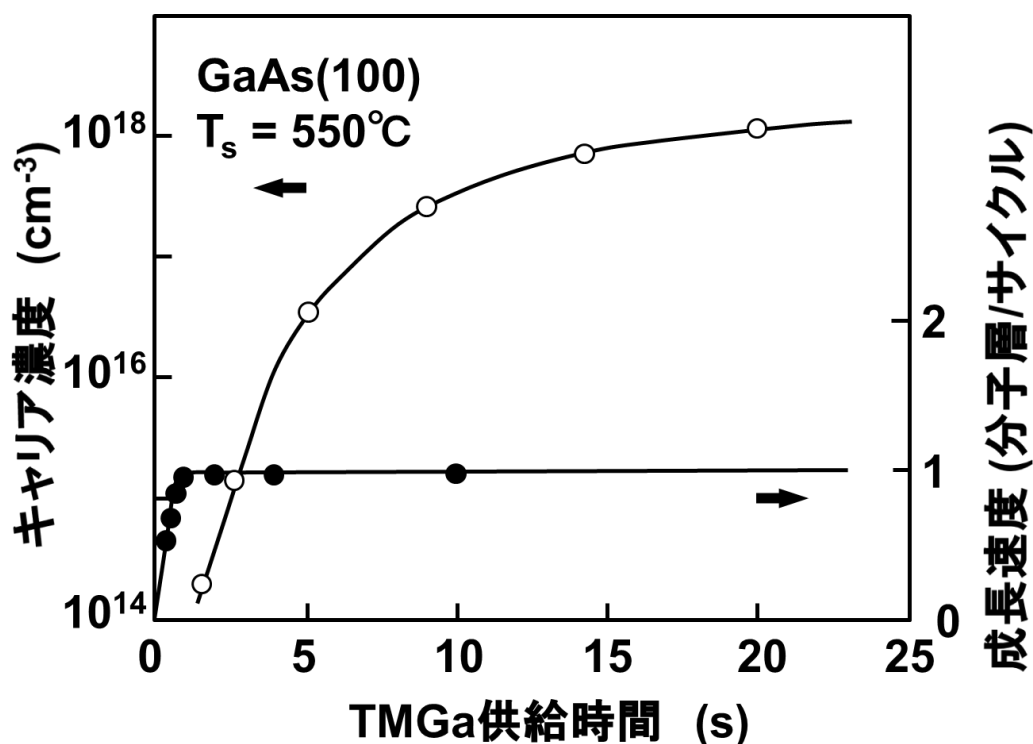


図 2-1-10 GaAs-ALE キャリア濃度および成長速度の TMGa 供給時間依存性 ^{19, 38)}

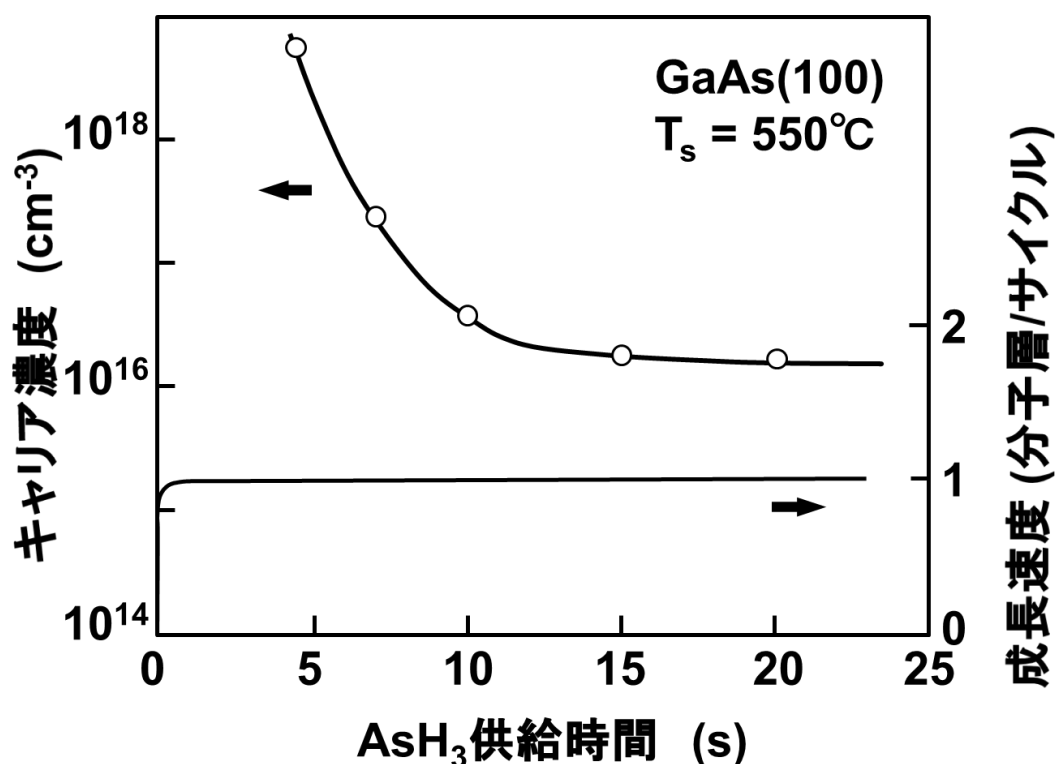


図 2-1-11 GaAs-ALE キャリア濃度および成長速度の AsH₃ 供給時間依存性³⁸⁾

2.1.4 PJE を用いた GaP-ALE

GaAs-ALE と同様に PJE 法を用いて GaP(100) 基板上へ GaP-ALE 成膜を試みた。その際の原料には TMGa およびホスフィン (PH₃) を用いた。基板温度 500°C での GaP-ALE の成長速度と TMGa 供給時間依存性の結果を図 2-1-12 に示す。GaAs-ALE と同様に、GaP-ALE においても GaP1 分子層で成長が停止する明確なセルフリミットングが確認された。さらに、GaP-ALE と GaAs-ALE の成長速度の温度依存性をそれぞれ図 2-1-13 に示す。GaP-ALE のセルフリミットングが確認できる温度は、GaAs-ALE とほぼ同様な温度領域 (470°C ~ 570°C) であった。この結果は、V 族原料が異なっている (この場合は AsH₃ と PH₃)、Ga 原料である TMGa が同じであれば GaAs-ALE と GaP-ALE がほぼ同じ温度領域でセルフリミットング機構を有することを示している。

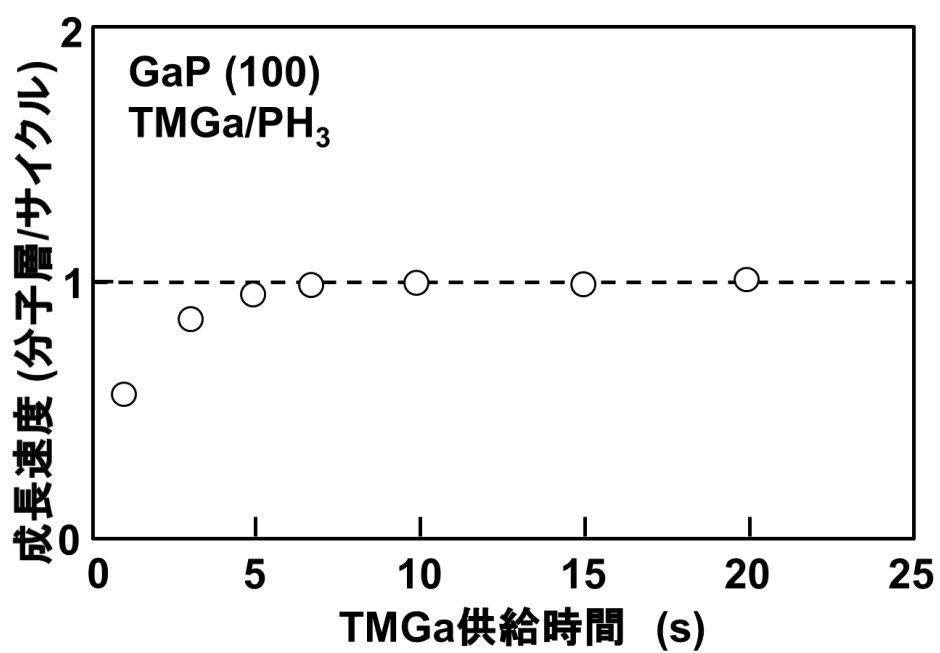


図 2-1-12 GaP (100) -ALE 成長速度の TMGa 供給時間依存性 ⁴⁶⁾

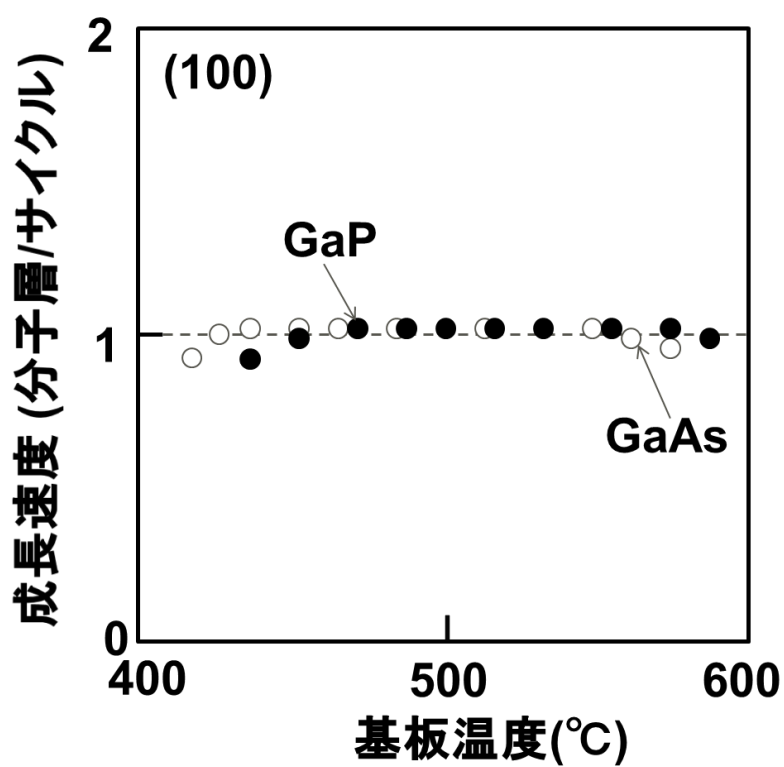


図 2-1-13 GaAs-ALE および GaP-ALE の成膜速度の基板温度依存性 ⁴⁶⁾

2.1.5 まとめ

この節では、従来の課題を解決した新たな ALE 法として開発した PJE 法について述べた。セルフリミッティング機構が有効になる条件としては、Ⅲ原料を基板表面まで分解しないように供給することが重要であることがわかった。そのためのガス供給系およびリアクタを開発し、Ⅲ族原料として TMGa を選択した。TMGa および V 族原料である AsH₃ を用いた PJE 法により、成長速度が TMGa 供給時間および供給量の増加に対して、GaAs の 1 分子層で飽和するセルフリミッティングを、460°C~550°C の広い温度領域において確認することができた。この新たな手法により、基板面積を拡大しても均一性の良い GaAs-ALE 膜が形成できることを確認した。また、TMGa および AsH₃ 供給の最適化を行うことで C 濃度を低減し、GaAs-ALE 膜が $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ まで高純度化できることを示した。この結果からドーピングが可能となり、今後のデバイス製造への応用が期待できる。

さらに、PJE 法を用いて GaP-ALE を試みた結果について述べた。原料として TMGa および PH₃ を用いて PJE 法により GaAs-ALE と同様な条件、温度領域で GaP-ALE 膜を形成することが可能であることを示した。3 章では、この技術を用いて、(GaAs)_n(GaP)_n 超格子を作製し、X 線回折および断面 TEM により目的の構造が出来ていることを確認する。

2.2 PJE 法を用いた AlAs-ALE

2.2.1 背景

第 2 章 1 節では ALE 技術として新たに開発した PJE 法を用いた GaAs-ALE について述べた。GaAs (格子定数 0.5653 nm) と格子定数が近く整合性の良い III-V 属化合物半導体材料として AlAs (格子定数 0.5661 nm) が良く知られている⁴⁶⁾。Al はヘテロ材料系として同族であるため Ga との相性も良いため、GaAs 基板上に作製された AlGaAs 混晶材料は、電子デバイス、光デバイスに多く用いられている^{47, 48)}。しかし、これまでに GaAs-ALE に比べて、確実なセルフリミッティング機構を有する AlAs-ALE 報告はほとんどなされていない¹³⁾。本章では PJE 法を用いて AlAs に対する ALE 成長を行った結果について述べる。さらに、新たな原料を用いた AlAs-ALE の低温化を検討した結果について述べる。

2.2.2 TMAI を用いた AlAs-ALE

初めに、第 2 章 1 節で記載した GaAs と同様に、PJE 装置を用いて GaAs (100) 基板上に AlAs の ALE 成長を試みた^{49, 50, 51)}。Al 原料としては、GaAs-ALE で Ga 原料として明確な

セルフリミッティング効果が確認できている TMGa と同様な分子構造を有する原料であるトリメチルアルミニウム (TMAI) を用いた。図 2-2-1 に示すとおり、TMAI は Al とメチル基 ($-\text{CH}_3$) 3 個が結合した構造を持ち、常温で無色の液体で、その蒸気圧は 1000 Pa (20°C) である。また TMAI は液体原料であり、成膜に対しては十分な蒸気圧を有するため ALE 用の成膜原料としては問題ないが、自然発火性が高く、取り扱いには注意を有する原料である。

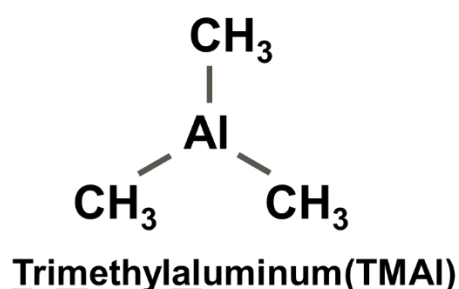


図 2-2-1 トリメチルアルミニウム (TMAI) の構造

As の原料として AsH_3 を用い、キャリアガスおよびパージガスとしては H_2 を用いた。成膜時の圧力を 2700 Pa とし、原料ガスとパージガスの全流量が 2000 sccm となるようにベントアンドラン方式により調整して供給した。原料ガスの供給シーケンスは、1 サイクルを $\text{H}_2 \rightarrow \text{TMAI} \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{AsH}_3$ として、このサイクルを繰り返すことである。GaAs-ALE と同様に、基板に用いた GaAs (100) を、成膜前にその表面を有機溶剤で洗浄した後に過酸化水素で処理した。

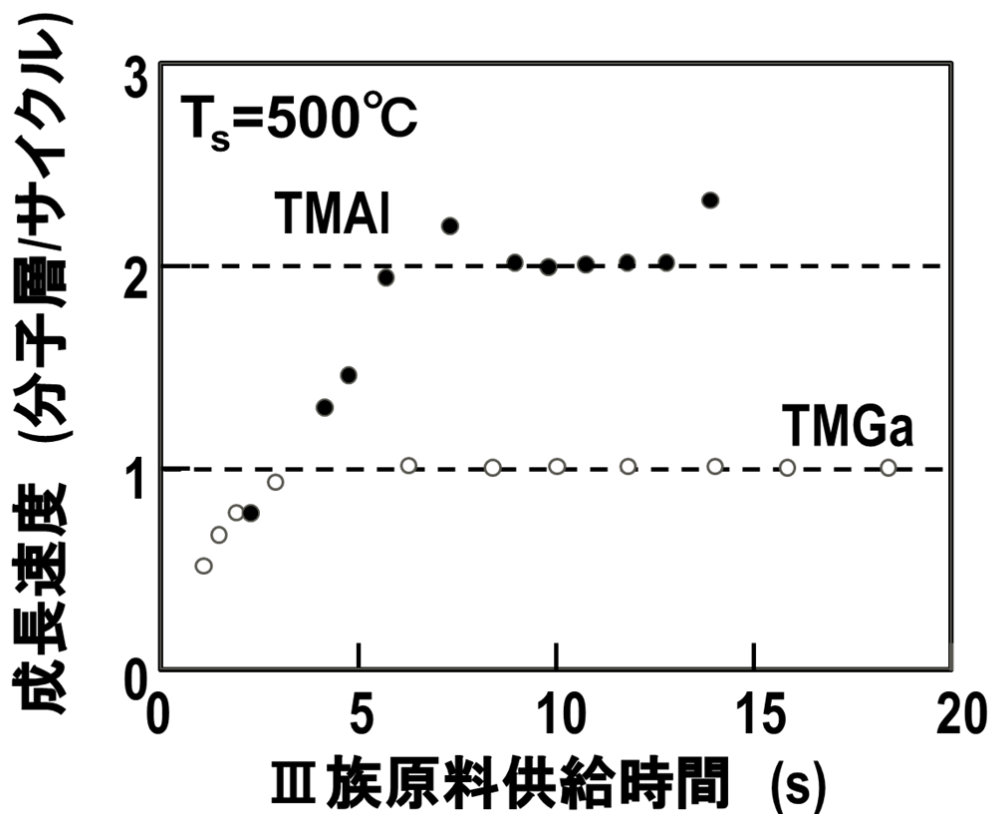


図 2-2-2 成膜速度の III 属原料供給時間依存性 ⁴⁹⁾

基板温度を 500°C とした際の成膜速度の TMAI 供給時間依存性の結果を図 2-2-2 に示す。同図中に TMGa を用いて成膜した GaAs-ALE の結果も示す。GaAs-ALE と同様に、AlAs でも TMAI 供給時間対して成膜速度が飽和する明確なセルフリミッティング効果が確認された。しかし、その飽和膜厚は GaAs-ALE の場合の 1 分子層とは異なり、1 サイクル毎に 2 分子層の AlAs が成膜している。この要因としては、TMAI 供給時に TMAI が基板表面で分解した Al 原子が、As 上に吸着する際に、表面上で Ga の場合に比べて 2 倍の密度で安定な構造を取るためと考えられる ^{52, 53)}。推測される GaAs 基板上の Al の付着状況を図 2-2-3 に示す。J. C. Duran らの強結合近似法による計算結果によると ⁵³⁾、As 終端した GaAs (100) 基板上最表面は Al<011>方向の Al の個数が下地の As に対して倍数配列する構成、言い換えると Ga の (100) サイトの 2 倍の密度で存在する構造が安定であるとされている。この後の AsH₃ 供給時に、再配列して AlAs が 2 分子層成長することになる。なお、飽和膜厚が GaAs-ALE で 1 分子層となり、AlAs-ALE で 2 分子層となる機構に関しての詳細な検討は 4 章で行う。

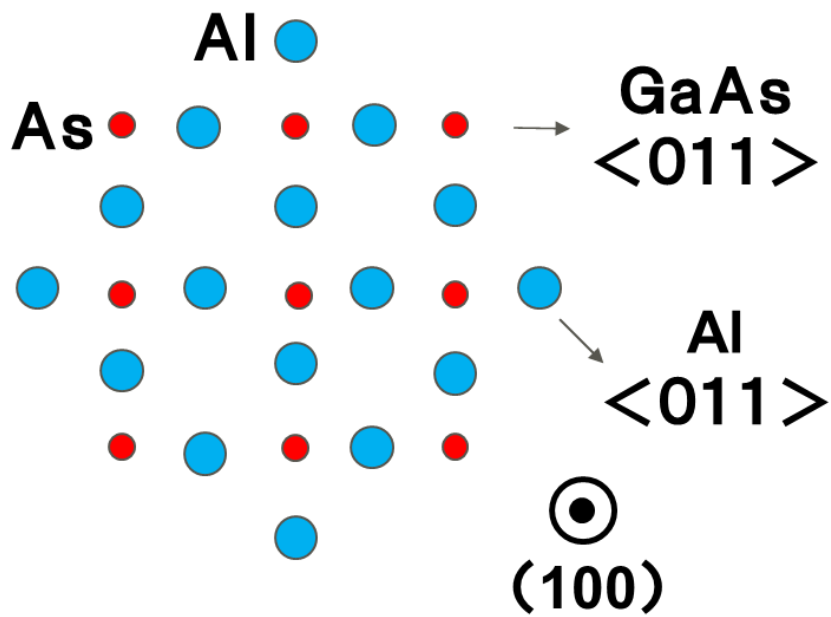
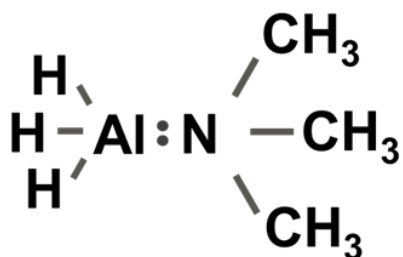


図 2-2-3 AlAs-ALE において飽和膜厚が 2 分子層となるモデルを示した図
青色○表記が Al、赤色○表記が As

2. 2. 3 TMAAl を用いた AlAs-ALE 低温成長化

GaAs on Si の GaAs バッファ層を 300℃以上で成膜した場合は島状の 3 次元成長し、300℃以下の低温で形成すること 2 次元成長することが報告されている⁵⁴⁾。低温でバッファ層を形成した方がより薄い膜で Layer by Layer で成膜することが可能となり、その上に成膜する GaAs の表面モフォロジーを平坦化できると考えられる。そこで、新たな Al 原料を用いることにより AlAs-ALE の低温化を試みた。

より低温で AlAs-ALE を行うために Al 原料として用いたのはトリメチルアミンアラン (TMAAl) である。(図 2-2-4) アラン (AlH_3) は 100℃以上で Al と H に分解してしまう原料である⁵⁵⁾。TMAAl はアランに電子供与性のトリメチルアミン $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ を付加させることにより安定化をさせた原料で、Chemical Vapor Deposition (CVD) の原料として基板温度 120℃～200℃で SiO_2 上に Al 膜を成膜したと報告されている⁵⁶⁾。また、TMAAl は MOVPE 法による AlGaAs の Al の成膜原料としても用いられており、TMAAl は Al に直接 C が結合していないため、成長した薄膜に残留 C が少ないとの結果も報告されている⁵⁷⁾。



Trimethylamine Alane (TMAAI)

図 2-2-4 トリメチルアミンアランの構造

AlAs-ALE に TMAAI を用いたのは、その構造上基板表面まで分解しないで供給された場合、まずトリメチルアミンが脱離し、その後に残ったアランは、すぐに Al メタルに分解されるのではないかと考えたからである。この TMAAI と AsH₃ を用いて 150°C で GaAs (100) 基板上に成膜を行った結果を図 2-2-5 に示す。

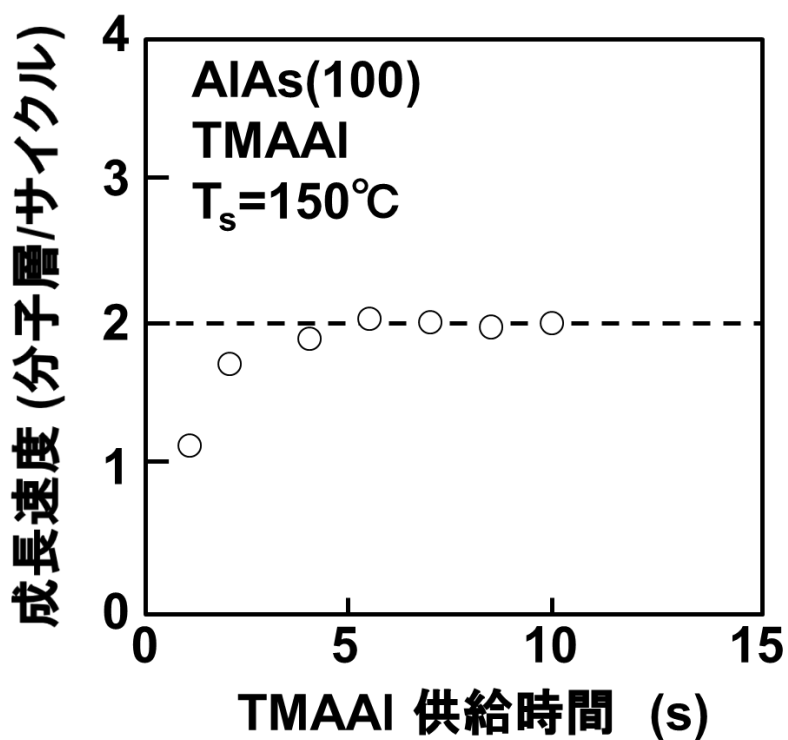


図 2-2-5 AlAs 成膜速度の TMAAI 供給時間依存性 ⁵⁸⁾

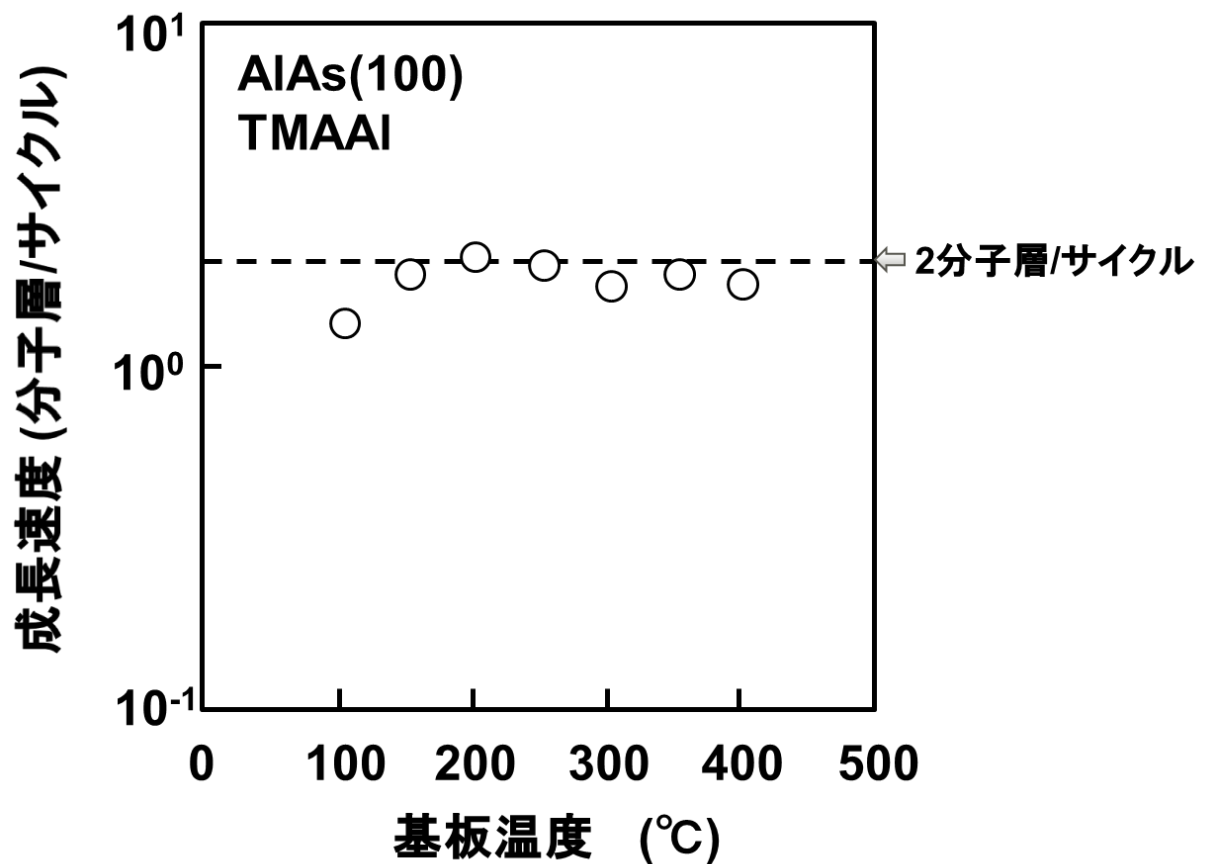


図 2-2-6 TMAI を用いた場合の AlAs-ALE
成長速度の基板温度依存性⁵⁸⁾

図 2-2-5 は TMAI 供給時間に対する AlAs 膜の成長速度を示したものである。TMAI と AsH₃ を用いることにより、150°C という低温においても TMAI を用いた 500°C の場合と同様に 1 サイクル毎の成膜速度が 2 分子層で飽和するという明確な AlAs-ALE のセルフリミットング効果が確認された。

さらに、基板温度を変化させて AlAs-ALE の成膜を行った結果を図 2-2-6 に示す。TMAI を用いた AlAs-ALE に関して、150°C から 350°C までの広い範囲でセルフリミットング効果が確認された。

次に、150°C で成膜を行った AlAs-ALE に関して結晶性の評価を行った。GaAs (100) 基板上に AlAs-ALE を 0.8 μm 成長した膜を、X 線回折により評価した結果を図 2-2-7 に示す。GaAs 基板からの (400) スペクトル半値幅と AlAs-ALE 膜からの (400) スペクトル半値幅に大きな差はなく、150°C といった低温で形成したにも拘わらず高品質の AlAs 単結晶が形成されていることがわかる。

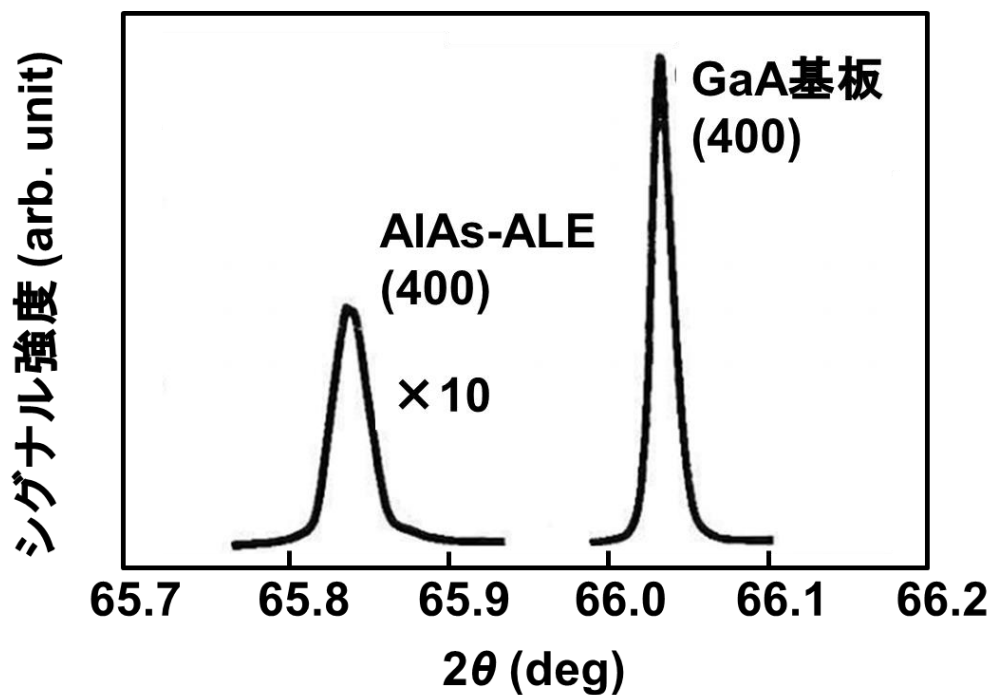


図 2-2-7 TMAI を用いて 150℃で成膜した AlAs-ALE の X 線回折パターン⁵⁸⁾

2.2.4 まとめ

TMAI と AsH₃ を原料に用いた PJE 法により、GaAs (100) 基板上に AlAs-ALE 成長を試みた。その結果 AlAs-ALE においては、基板温度 500℃で原料ガス供給時間に対して、AlAs2 分子層で成長速度が飽和するセルフリミッティング機構を確認した。2 分子層で成長速度が飽和する原因として、TMAI 供給時に基板表面で分解して生成した Al 原子が基板最表面にある As 原子の 2 倍の密度で安定に存在するからではないかと推察している。

さらに、Al 原料に TMAI を用いて AlAs-ALE の成長を試み、150℃の低温でセルフリミッティング機構を有する AlAs-ALE が可能なことを確認した。

この節で確認された AlAs-ALE に関して 2 分子層で成長速度が飽和するセルフリミッティング機構が働き、低温成長が可能な効果を活用して、GaAs on Si のバッファ層として応用する検討を 3 章で行う。

2.3 光デバイスおよび電子デバイスへの応用を目指した InAs-ALE の開発

2.3.1 背景

InAs は閃亜鉛鉱型の結晶構造を有する III-V 族化合物半導体の一つであり、GaAs と

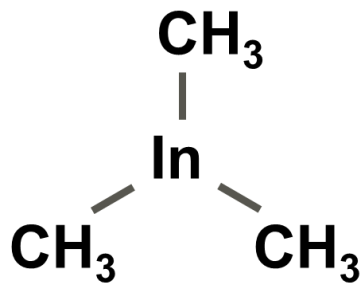
の混晶である InGaAs の電子的・光学的特性は、その混晶比に応じて連続的に変化するという特徴を有する³⁾。そのため、近赤外～中赤外領域の光デバイスとして、あるいは優れたキャリア輸送特性を活かした電子デバイス用材料として多く用いられている⁵⁹⁻⁶²⁾。InGaAs 混晶は MOVPE や MBE といった従来の薄膜成長技術を用いて成膜されていた^{8, 9)}。

しかし、量子デバイスや多量子井戸レーザといったデバイスは組成の異なる数 nm の混晶膜を複数層積層した構造となっているため、デバイス特性を向上させるために、今後さらに組成と膜厚を原子層単位で制御する技術が重要となっている。InGaAs 混晶を ALE 法で形成したとの報告は極めて少ない⁶³⁾。一原子層ごとに成膜を行う ALE 法で InGaAs 混晶を ALE 法で形成することが出来れば、成膜の自由度が向上し、In と Ga の組成を思いどおりに設計して新たな物性を持つ結晶を得ることが可能となると考えられる。

この章では、まずこれまでに GaAs-ALE や AlAs-ALE の結果から得られた知見を基に、TMIn と AsH₃ を用いた InAs-ALE の成膜を試みた結果を述べる。さらに、新たな原料による InAs-ALE の高温成膜、InGaAs へのドーピング技術、ALE を用いた自己形成 InGaAs 量子ドットに関して述べる。

2.3.2 TMIn を用いた InAs-ALE

InAs-ALE の In 原料としては、TMGa や TMAI と同様な構造を有するトリメチルインジウム (TMIn) を用いた。TMIn の構造を図 2-3-1 に示す。TMIn は、TMGa や TMAI とは異なり常温で固体であるが、200 Pa (25°C) の蒸気圧を有するため、ALE 成膜用原料として取り扱いが容易である。TMIn と AsH₃ を用いて、InAs (100) 基板上に基板温度 365°C で PJE 法により InAs-ALE を試みた。図 2-3-2 に InAs 薄膜成長速度の TMIn 供給時間依存性を示す。さらに図 2-3-3 に InAs-ALE の成長速度の温度依存性を示す。その結果、GaAs-ALE と同様に、InAs の 1 分子層で成長速度が飽和するセルフリミッティング効果が確認された。しかし、その温度領域は 300°C～400°C であり、GaAs-ALE や AlAs-ALE の基板温度に比べて低い。TMGa や TMAI を用いた GaAs-ALE や AlAs-ALE と比べて温度領域が低いのは、TMIn の分解温度が低いことに起因していると考えられる。



蒸気圧: $\log_{10}P(\text{mmHg})$
 $= -3014/T(\text{K}) + 10.52$
 融点: 88°C
 沸点: 134°C
 常温(20°C)で固体

Trimethylluminum(TMIn)

図 2-3-1 トリメチルインジウム (TMIn) の構造

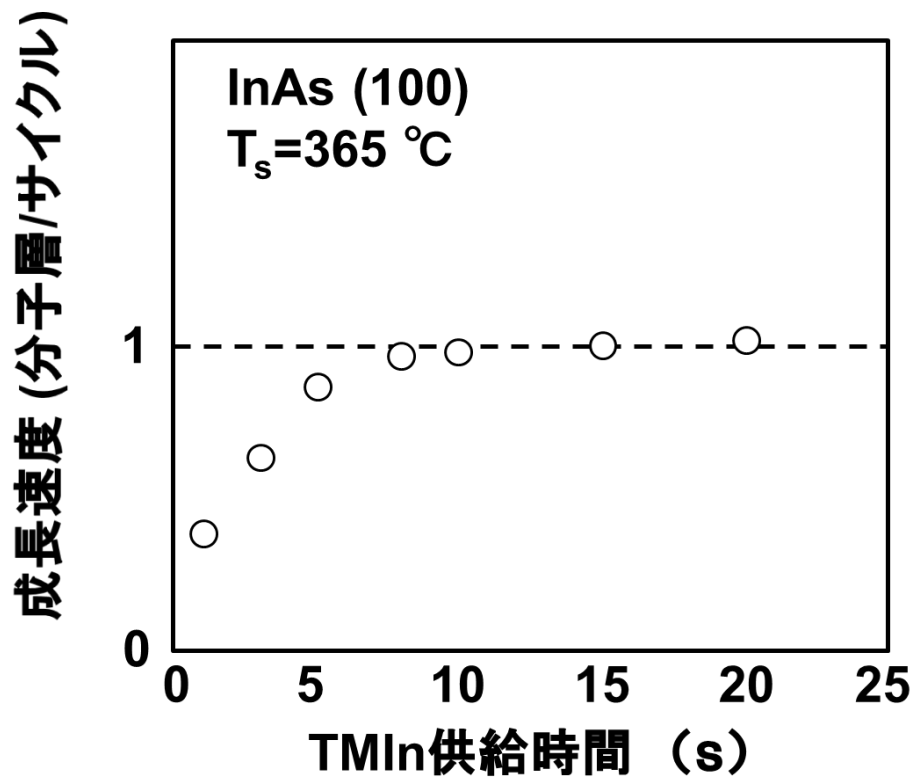


図 2-3-2 InAs-ALE 成長速度の TMIn 供給時間依存性 ⁶⁴⁾

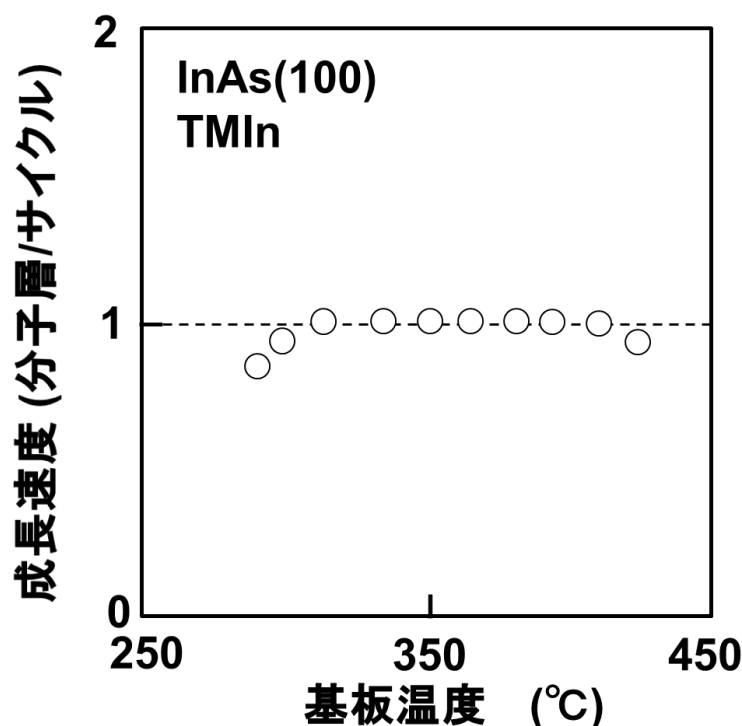
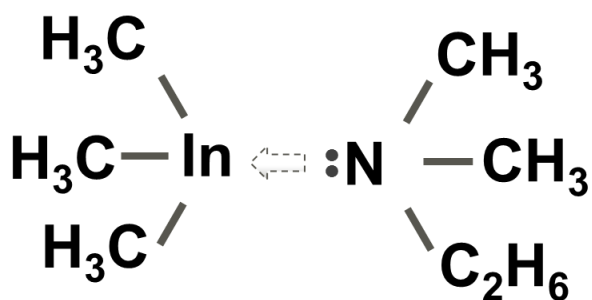


図 2-3-3 InAs-ALE 成長速度の基板温度依存性 ⁶⁴⁾

2.3.3 新たな原料を用いた InAs-ALE 成膜の高温化

異なる材料に対して異なる基板温度で ALE 成膜ができて、成膜装置の構造上基板温度を簡単に変えることができないため、思いどおりの組成や自由な組み合わせの超格子を作成することができない。前節で述べたとおり、TMIn を用いた InAs-ALE の基板温度領域は、TMGa や TMAI を用いた GaAs-ALE や AlAs-ALE の基板温度領域と大きく異なる。有機金属を用いる成膜方法においては、基板温度を下げると C 不純物濃度が上昇し、結晶性が劣化する可能性がある ⁶⁵⁾。そこで、InAs-ALE の基板温度を高くできる新たな In 原料を開発して、GaAs-ALE と同じ温度領域で InAs-ALE が実現できないかを検討した。

第 2 章 2 節で述べたとおり、AlAs-ALE において、常温で安定に存在しない AlH_3 にアミンを付加することで安定化を図ることができ、AlAs-ALE における Al 原料として使用することが可能であった。この結果から、In 原料でも電子供与性のアミンを付加することで原料を安定化させることを類推した。そこで、In の原料である TMIn にアミンを付加させて安定化を図り、より高温で InAs-ALE 成膜が可能となるのではないかと考察した。原料メーカー（株式会社トリケミカル研究所）と共同で、新たに図 2-3-4 に構造を示すトリメチルインジウムジメチルエチルアミンアダクト $[(\text{CH}_3)_3\text{In} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5]:\text{TMIDMEA}]$ を合成することに成功した（特許番号：第 3124861 ⁶⁶⁾）。



Trimethylindium Dimethylethylamine Aduct (TMIDMEA)

図 2-3-4 トリメチルインジウムジメチルエチルアミンアダクト (TMIDMEA) の構造
 沸点 : 80°C (25 mmHg)、常温で液体

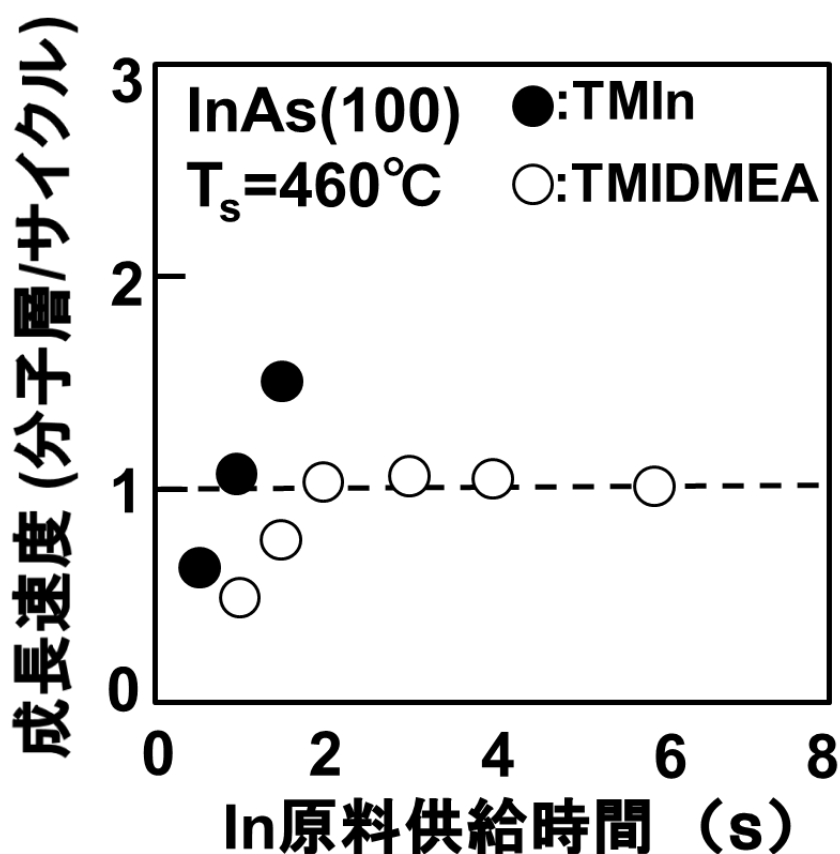


図 2-3-5 InAs-ALE における TMI および TMIDMEA 供給時間依存性 ⁶⁷⁾

従来のTMIの代わりにIn原料としてTMIDMEAを用いて、460℃にてInAs-ALEを試みた。基板にはInAs(100)を用い、As原料としてはAsH₃を使用した。その結果を、TMInを用いたInAs-ALEの結果とともに図2-3-5に示す。TMInを用いた場合は成長速度が飽和しないが、TMIDMEAを用いた460℃のInAs-ALEでは、成長速度が分子1層分/サイクルで飽和する明確なセルフリミッティング効果が確認された。これらの結果から、新たに開発したTMIDMEAを用いることで、InAs-ALEの高温化が可能であることが分かった。

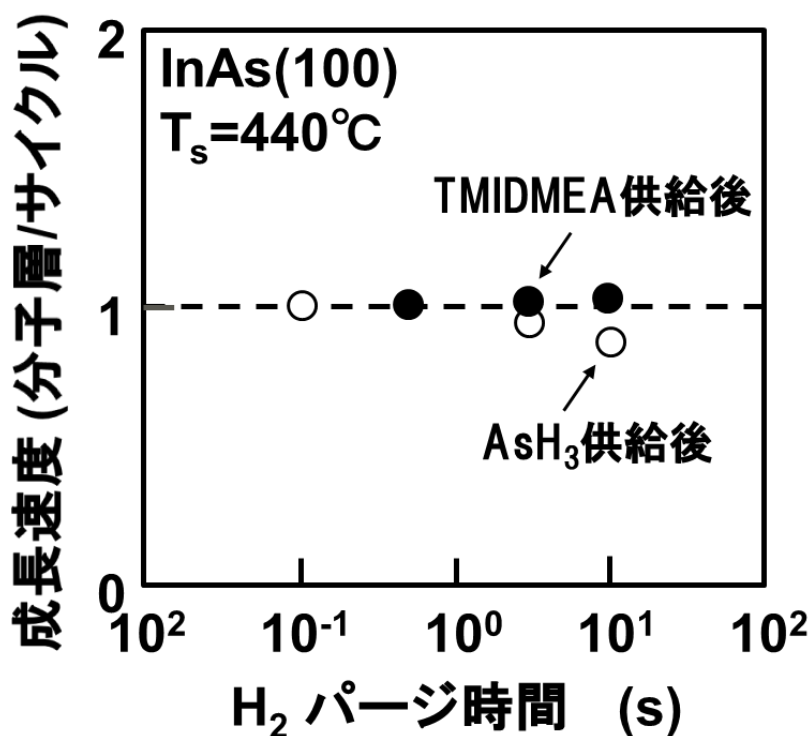


図 2-3-6 InAs-ALE 成長速度の H₂ パージ時間依存性⁶⁷⁾

これまでの、TMIn と AsH₃ を使用した InAs-ALE の結果から AsH₃ 供給後の H₂ パージ時間が成長速度に大きく影響することが分かっている⁶⁸⁾。これは、AsH₃ 供給後の H₂ パージ時間が長くなると、蒸気圧の高い As が脱離をするために成長速度が減少するからである。TMIDMEA を用いた InAs-ALE では、TMIn を用いた InAs-ALE に比べてさらに高温での成長となるため、As 脱離の影響はより大きいと推察される。そこで、TMIDMEA を用いた InAs-ALE の成長速度と H₂ パージ時間依存性を調べた。基板温度 440℃で TMIDMEA を用いた InAs-ALE の成長速度と H₂ パージ時間との関係を図 2-3-6 に示す。TMIDMEA 供給後の H₂ パージ時間を変化させても成長速度に変化は見られないが、AsH₃ 後の H₂ パージ時間を長くすると成長速度が減少する傾向がみられた。これは、TMIn と AsH₃ を使用した InAs-ALE と同様に、AsH₃ 供給後の H₂ パージ時間中に As が表面からの脱離することが原

因と推察される。しかも、TMIDMEA を用いた InAs-ALE は、TMIn の場合に比べて 100°C 程度成長温度が高いため、その脱離の影響は大きく、AsH₃ 供給後の H₂ パージ時間を短くする必要がある。実際に、はこの結果を考慮して、AsH₃ 供給後の H₂ パージ時間を As 脱離の影響がないと思われる 0.1 秒とすることとした。

次に、TMIDMEA を用いた InAs-ALE の成長速度の温度依存性を調べた結果を、TMGa と AsH₃ を用いた GaAs-ALE の結果と共に図 2-3-7 に示す。350°C~500°C までの広い基板温度領域でセルフリミッティング効果が確認された。さらに、セルフリミッティング効果のある温度領域は、TMGa を用いた場合の GaAs-ALE の温度領域と重なっている。この結果、TMIDMEA を使用することにより、InAs-ALE と GaAs-ALE を同じ温度領域で成長することが可能となり、(InAs)_n(GaAs)_n 短周期歪層超格子 (SLS) を作製することが可能となった。

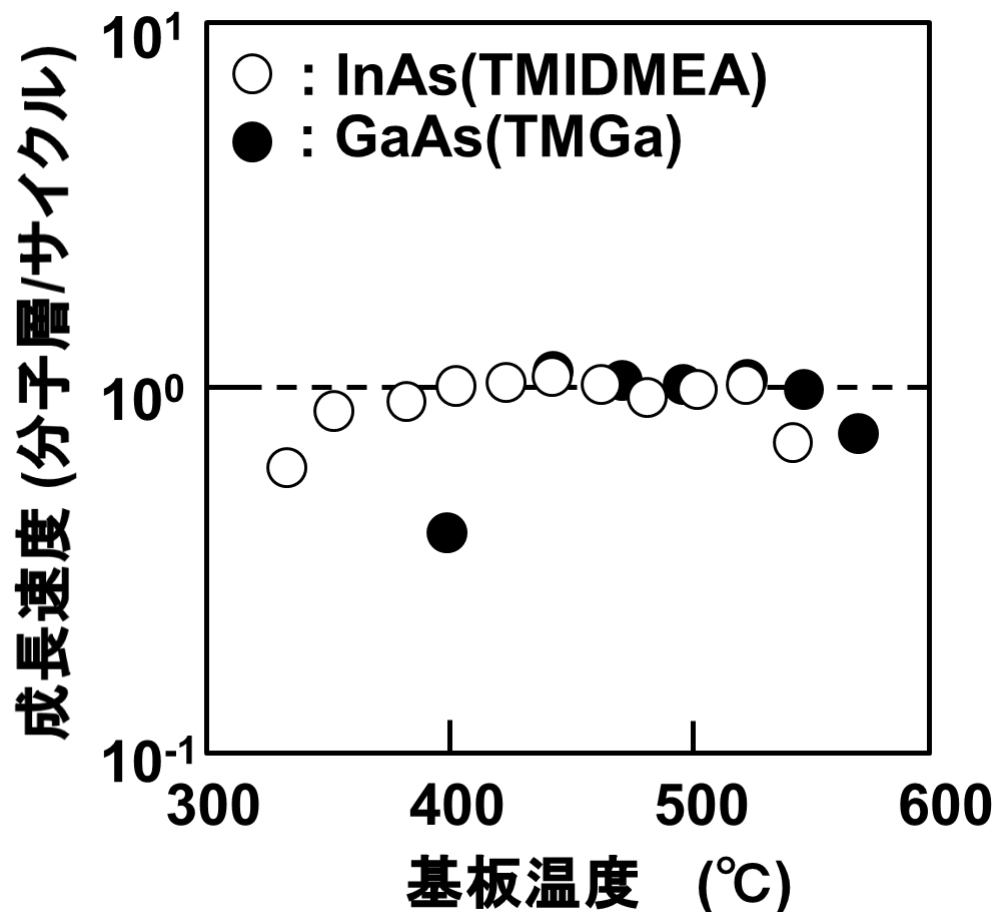


図 2-3-7 TMIDMEA を用いた InAs-ALE および TMGa を用いた GaAs-ALE の成長速度の基板温度依存性⁶⁷⁾

2.3.4 まとめ

この節では、これまでに報告のほとんどなかった ALE 法による InAs-ALE に関して、PJE 法でセルフリミッティング効果が得られることを確認し、高温成膜可能な新しい In 原料を提案し、その成膜結果を報告した。

まず、TMIn および AsH₃ を用いた PJE 法により、成長速度が InAs の 1 分子層で飽和するセルフリミッティング効果が、300°C~400°C の温度領域において確認できた。

次に、TMGa を用いた GaAs-ALE と成長可能な温度領域を合わせるために、In 原料として新たに TMIDMEA を開発した。TMIDMEA および AsH₃ を用いることにより、InAs-ALE の成膜を 100°C 程度高くすることができた。これにより TMGa を用いた GaAs-ALE と成長可能な温度領域を整合することに成功した。これらの結果を用いることにより、TMIDMEA および TMGa を用いて、短周期超格子 (InAs)₁(GaAs)₁ 量子井戸構造の作成を試みることも可能となった。

第3章 ALE の応用技術

3.1 $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ 短周期歪層超格子の作製

2章1節で述べたとおり、それぞれの同じ材料基板を用いたホモエピタキシーとして、ほぼ同様な温度領域において、GaAs-ALE および GaP-ALE の成膜が可能となった。この技術を用いて、格子定数が 3.6%異なる GaAs と GaP の $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ 短周期歪層超格子 (Short Period Strained Layer Superlattices: SLS、 n は GaAs、GaP それぞれの膜の層数を表す) の作製を試みた。なお、 n はそれぞれの膜の層数を表す。500°Cにおいて GaAs (100) 基板上に、それぞれ GaAs-ALE の場合は TMGa と AsH_3 、GaP-ALE の場合は TMGa と PH_3 をそれぞれ交互に供給して、単層から複数層の成膜を行った。

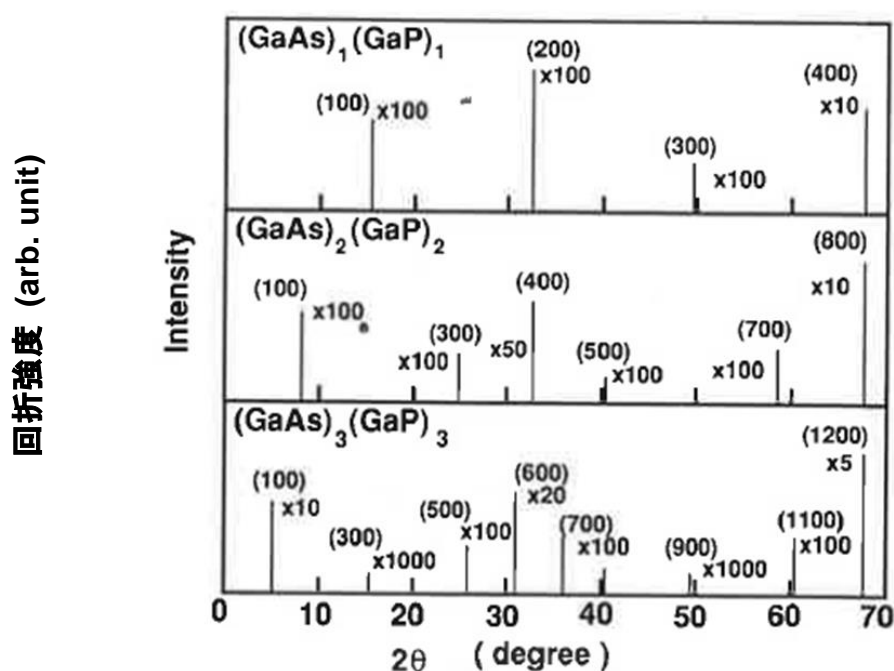


図 3-1 $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ 結晶の X 線回折評価結果⁴⁵⁾

X 線回折法により得られた結晶の構造解析を行った結果を、図 3-1 に示す。 $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n$ SLS ($n=1, 2, 3$) に対応する周期的な回折パターンが得られ、狙った構造が作製出来ていることを確認できた。さらに、 $(\text{GaAs})_1(\text{GaP})_1$ SLS に関して、断面透過電子顕微鏡 (TEM) による構造評価を行った結果を図 3-2 に示す。TEM 像から明確に GaAs と GaP が単原子層で交互に積層していることが確認できた。

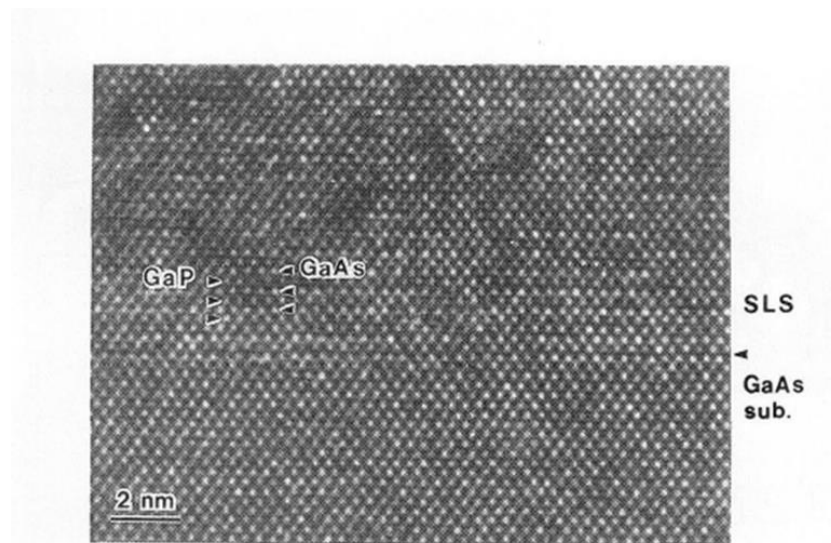


図 3-2 $(\text{GaAs})_1(\text{GaP})_1\text{SLS}$ の断面 TEM 像⁶⁹⁾

矢印は各層の界面を示している。

3.2 $(\text{InAs})_n(\text{GaAs})_n\text{SLS}$ の作製と自然形成量子ドット

2 章 3 節で述べたとおり、In の原料として TMIDMEA を用いることにより、ホモエピタキシーとしてほぼ同様な温度領域において、GaAs-ALE および InAs-ALE の成膜が可能となった。これらの結果を基に、GaAs (100) 基板上に TMIDMEA、TMGa および AsH₃ を用いて、基板温度 460°C にて、InAs と GaAs を 1 層ずつ 12 層形成した SLS 層を、バンドギャップの大きい GaAs で挟み込んだ量子井戸構造を作製した。実際に作製した量子井戸構造の模式図 $(\text{GaAs}/(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1/\text{GaAs})$ を図 3-3 に示す。量子井戸構造を作製する際に、SLS を挟み込む GaAs バッファ層 (500 nm) とキャップ層 (30 nm) は、TEGa と AsH₃ を用いた MOVPE 法を用いて成長した。

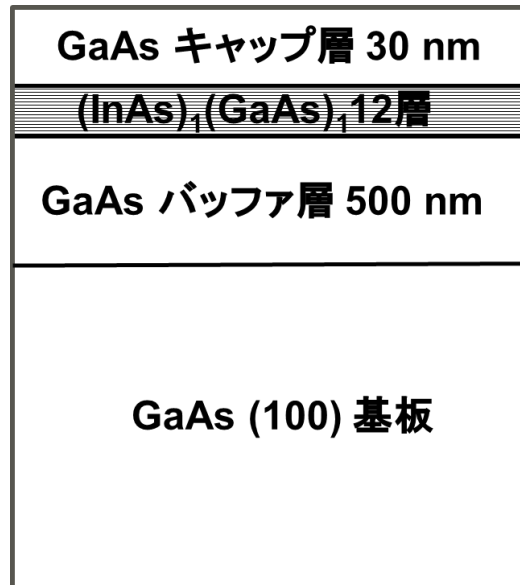


図 3-3 (InAs)₁(GaAs)₁SLS を用いて作製した量子井戸構造⁶⁷⁾

(GaAs/(InAs)₁(GaAs)₁/GaAs) SLS 構造の光学特性を Kr⁺レーザ (647.1nm) 励起のフォトルミネセンス (PL) 法により室温測定した結果を図 3-4 に示す。TMIDMEA を用いて作製した試料の PL スペクトルは、波長 1.343 μm に鋭いピーク (半値幅 : 28.20 meV) が存在する結果となっている。発光波長は 1.3 μm 近傍でありこの波長は通信分野、特に加入者系光ファイバーネットワークで重要な発光帯である⁷⁰⁾。

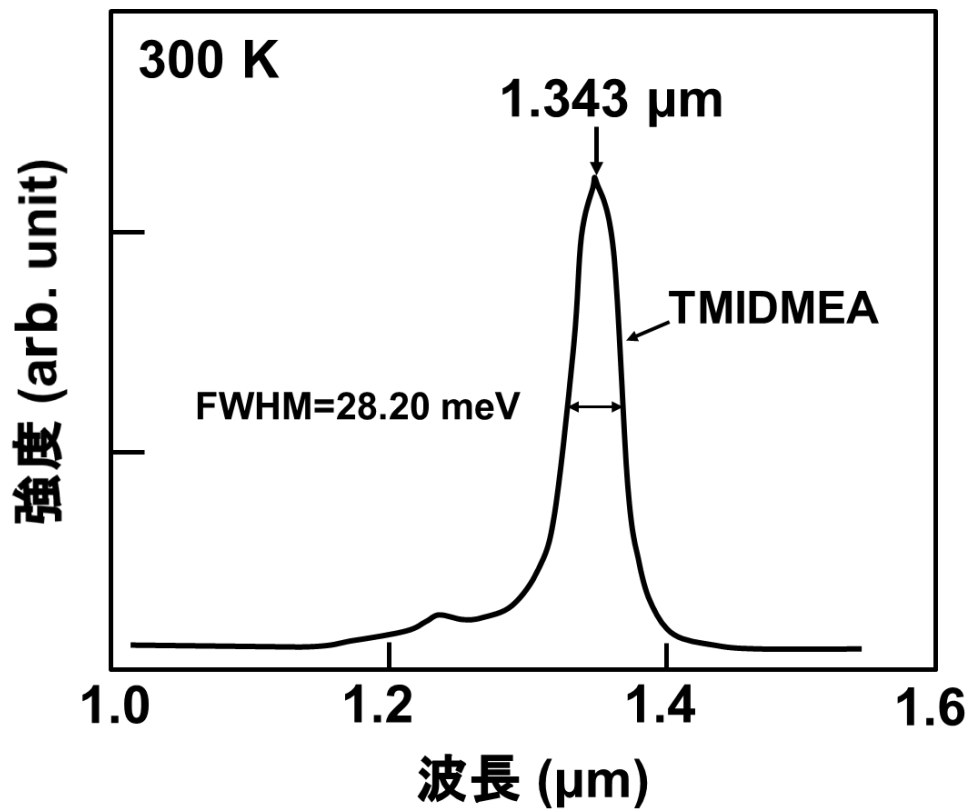


図 3-4 短周期超格子 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1$ を用いて作製した量子井戸構造からの室温 PL 発光スペクトル ⁶⁷⁾

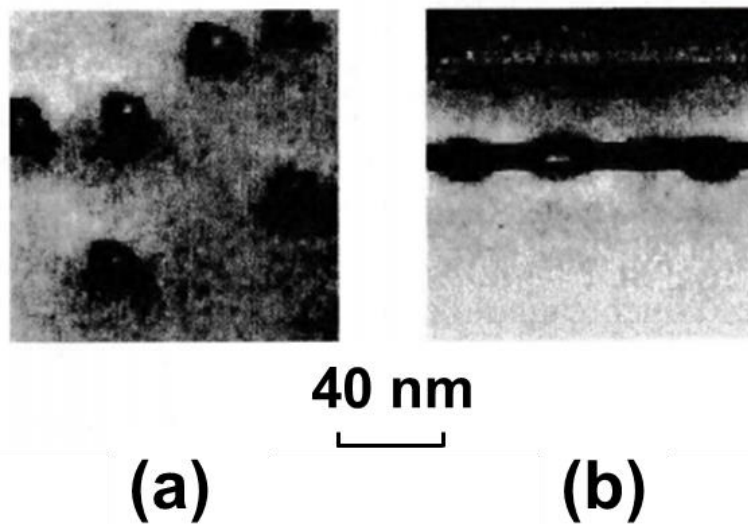


図 3-5 InGaAs 量子ドットの平面 TEM 像 (a) および断面 TEM 像 (b) ⁷²⁾

当初量子井戸構造 ($\text{GaAs}/(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1/\text{GaAs}$) の PL 法による評価においては、 $1.3\ \mu\text{m}$ 帯で強く発光することから良好な $(\text{GaAs})_1(\text{InAs})_1\text{SLS}$ が得られたものと考えていた。しかし、X 線回折による構造解析を行っても、 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1$ を示す回折パターンは得られなかった。

そこで、断面および平面 TEM による構造解析評価を行った結果、(図 3-5) 当初の狙いとはまったく異なり、自然に InGaAs 量子ドットが自己形成されていることを確認した⁷¹⁻⁷³⁾。これは GaAs 上に InAs を形成する際に、その格子定数差からくる歪に耐え切れず、In 原料供給時に In 原子が基板表面をマイグレートし安定なサイトに凝集することに起因していると考えられ⁷⁴⁾、その後の GaAs 形成時に InGaAs 量子ドットが形成されると推察される。これまでに、MBE 法および MOVPE 法などで Stranski-Krastanov (S-K、単層上核形成) 型の自己形成 InGaAs 量子ドットを作製したとの報告がある⁷⁵⁻⁷⁹⁾。今回の結果は、ALE 法を用いても同様に InGaAs 量子ドットが自己形成されたと考えられる。

これらの S-K 型の自己形成 InGaAs 量子ドットは、基板上に格子数の異なる物質を成膜した際に、初期は 2 次元成長し、格子定数の違いによる歪のために 3 次元成長に移行して量子ドットが形成されるというものである。S-K 型の自己形成 InGaAs 量子ドットの形成に関しては、成膜条件、例えば成膜温度が構成原子の表面拡散距離に影響を与えるために、2 次元成長から 3 次元成長へ移行する臨界膜厚や形成されるドットサイズに影響ことが報告されている^{80, 81)}。

$(\text{GaAs})_1(\text{InAs})_1$ 超格子を作製する際に、ALE 法は InAs と GaAs を交互に形成するため In と Ga の原料を交互に供給することになる。In と Ga の原料を同時に供給する従来の方法に比べて、In と Ga が別々に表面拡散できるため、表面拡散距離への影響が大きいのではないかと推察される。得られた InGaAs 量子ドットの組成はほぼ $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ となっており、そのサイズも直径約 $20\ \text{nm}$ で均一である。この InGaAs 量子ドットでは、これまでに発光させることが困難であった $1.3\ \mu\text{m}$ 帯で強い発光を示すことから、新たな発光デバイスとして応用が期待される。

次に、成膜条件を変化させて自己形成 InGaAs 量子ドットの発光特性が、どのように変化するのかを調べた。図 3-5 に原料ガスの供給シーケンスを変化させて得られた PL 発光強度を示す。ガス供給シーケンスを、それぞれ、(a) は $\text{TMIDMEA} \rightarrow \text{TMGa} \rightarrow \text{AsH}_3$ 、(b) は $\text{TMGa} \rightarrow \text{TMIDMEA} \rightarrow \text{AsH}_3$ 、(c) は $\text{TMIDMEA} \rightarrow \text{AsH}_3 \rightarrow \text{TMGa} \rightarrow \text{AsH}_3$ 、(d) は $\text{TMGa} + \text{TMIDMEA} \rightarrow \text{AsH}_3$ とした。得られた結果から、(a) $\text{TMIDMEA} \rightarrow \text{TMGa} \rightarrow \text{AsH}_3$ の PL 発光強度が最も強いことが確認された。図 3-6 に原料ガスの供給シーケンスを変化させて得られた InGaAs 結晶の断面 TEM 像を示す。断面 TEM 像から、シーケンス (b) を用いた場合に比べてシーケンス (a) を用いたほうが、InGaAs 量子ドットの密度が高いことが分かった。この結果から InGaAs 量子ドットの形成は、ALE の原料ガス供給シーケンスに明確な依存性があることが分かった。

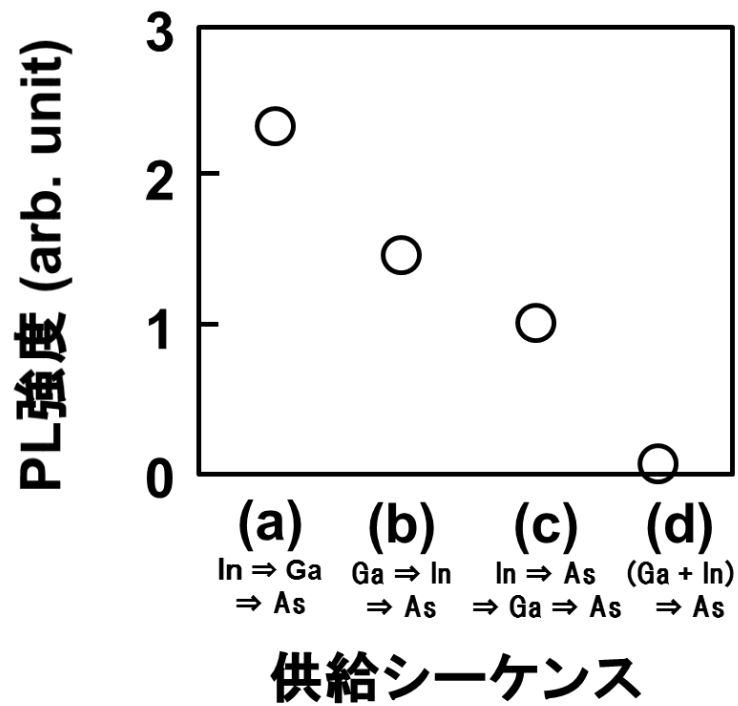


図 3-5 InGaAs-ALE 供給シーケンスと PL 発光強度の関係 ⁷³⁾

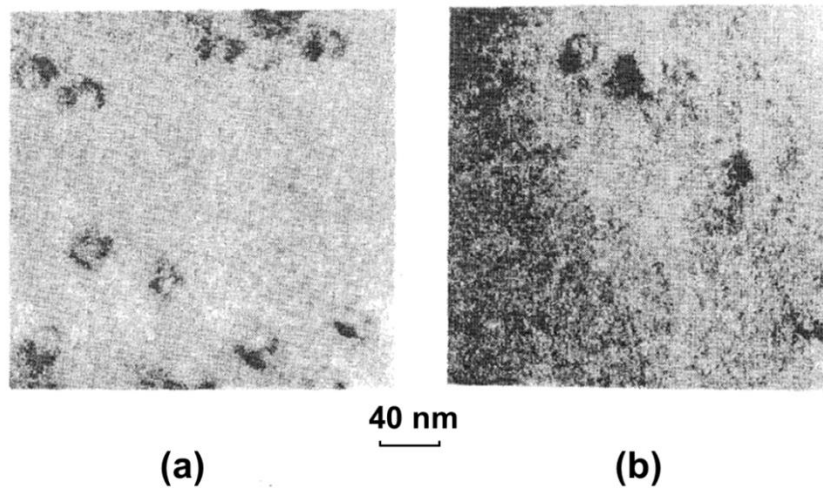


図 3-6 ALE 法により作製した量子ドットの断面 TEM 像 ⁷¹⁾

さらに、InAs-ALE/GaAs-ALE のサイクル数を変化させた結果を図 3-7(a)に示す。図 3-7(b)に実際に作製した構造を示す。評価に用いたサンプル構造は、GaAs 基板上に量子井戸構造 ($\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As} / (\text{InAs})_n(\text{GaAs})_n / \text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{As}$) を形成したものである。室温

PL 発光評価の結果、ALE の成膜回数を 7 サイクルから 24 サイクルまで変化させることにより、発光波長を $1.3\ \mu\text{m}$ ~ $1.4\ \mu\text{m}$ の範囲で制御できることが確認された。

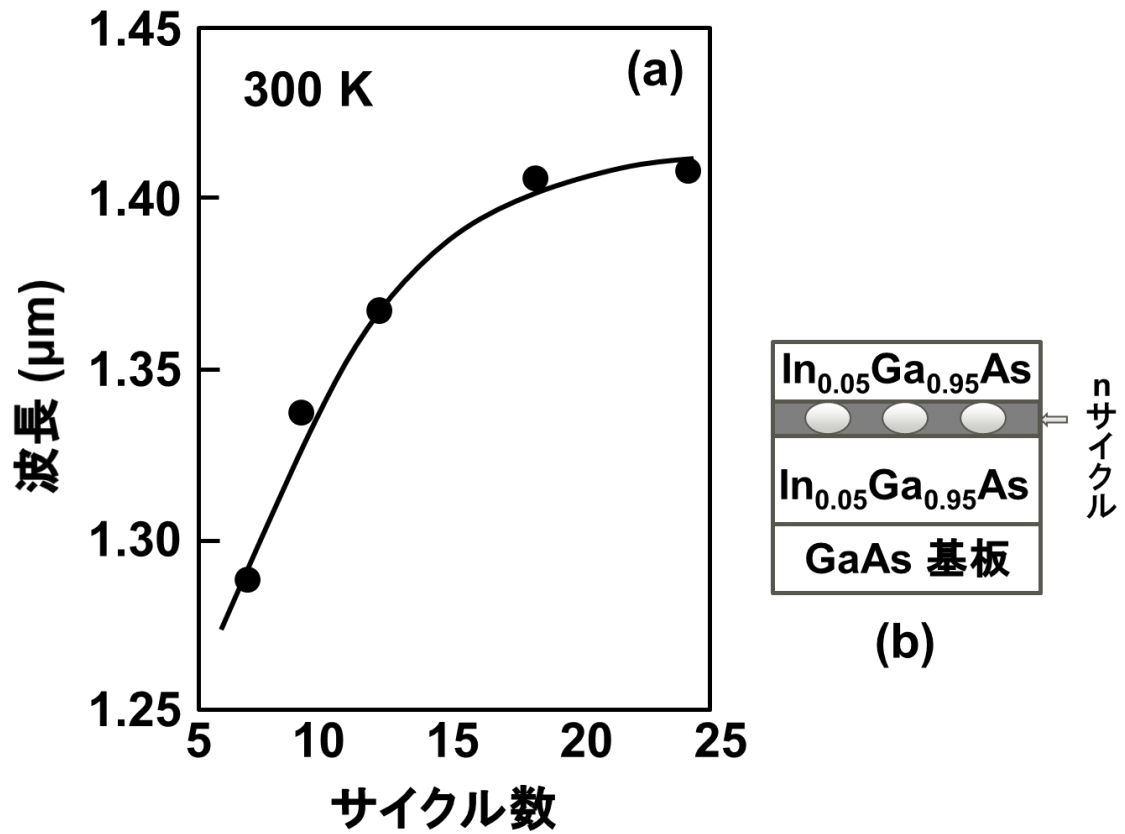


図 3-7 ALE 法により作製した量子ドットからの PL 発光波長と ALE サイクル数の関係を示した図 ⁷¹⁾

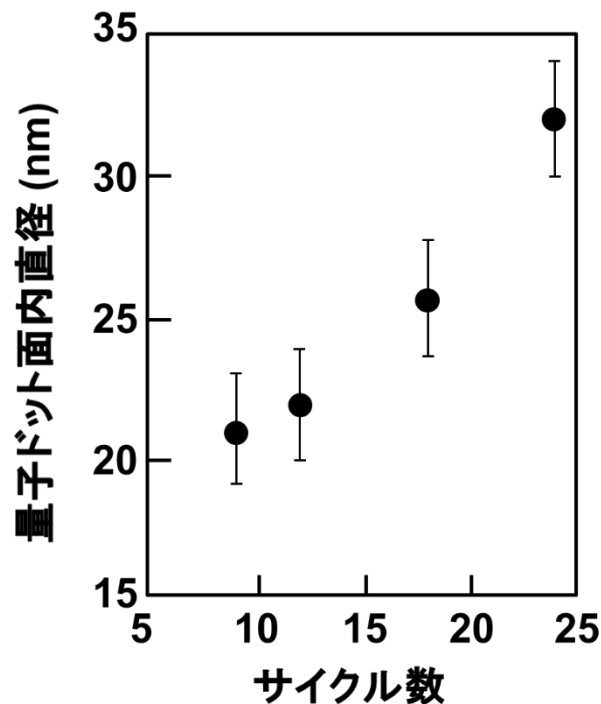


図 3-8 ALE サイクル数と量子ドット面内直径の関係 ⁷¹⁾

次に、ALE サイクル数を変化させた量子ドットを含む量子井戸構造を断面 TEM により観察した。断面 TEM 像から量子ドットの面内直径を計測した結果と、ALE サイクル数との関係を図 3-8 に示す。その結果、ALE サイクル数を 9 から 24 まで変化させることで、量子ドットの面内直径を約 20 nm~30 nm と変化させることが可能であることが分かった。

3.3 InGaAs への Be 高濃度ドーピング技術

InGaAs を、Hetero-junction Bipolar Transistor (HBT) などの電子デバイス用の材料として用いる場合、高い濃度の p 型不純物ドーピング技術が必要となる。これまでも MOVPE 法や MBE 法を用いて不純物ドーピング技術を行い HBT を作製した報告がなされている ^{82, 83)}。2 章 3 節で述べたとおり TMI_n を用いた InAs-ALE においては、低温領域で成膜が可能となるため、ALE を使ったドーピングが可能であるならばドーパントの固体内拡散を抑制することが期待される。また、ALE においては、ドーピング原料の供給タイミングを選択することができるため、最も効率的なドーピングのタイミングを選択することが可能となる。そこで、この節では InGaAs への ALE 法によるドーピングの検討を行った。

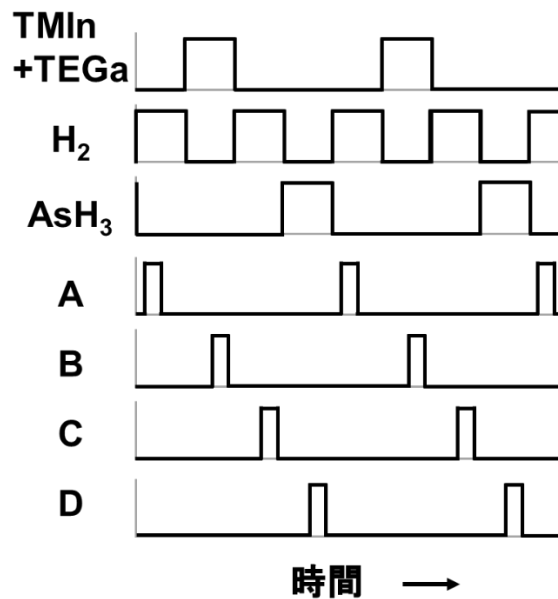


図 3-9 ドーピングガス供給シーケンス ⁸⁴⁾

図 3-9 に、InGaAs-ALE へ異なるタイミングで p 型ドーピングを行う場合のシーケンスを示す。A は V 属原料供給後で、Ⅲ属原料供給前の間のパージ時間にドーピングを行う、B はⅢ属原料供給時にドーピングを行う、C はⅢ属原料供給後とⅢ属原料供給前の間のパージ時間にドーピングを行う、D は V 属原料供給時にドーピングを行うシーケンスである。この実験では、In 原料の TMIn と Ga 原料の TEGa を同時にリアクタへ供給した。ここで、Ga 原料に TEGa を用いたのは、2 章 1 節で述べたとおり、TMGa に比べて分解温度が低く、TMIn と同時供給するのに適しているからである。As 原料には AsH₃、p 型不純物原料にはジエチルベリリウム (DEBe) をそれぞれ用いた。基板温度は 350 °C とし、2700 Pa の減圧下で、InP (100) 基板上へ InGaAs を ALE により成膜を行った。

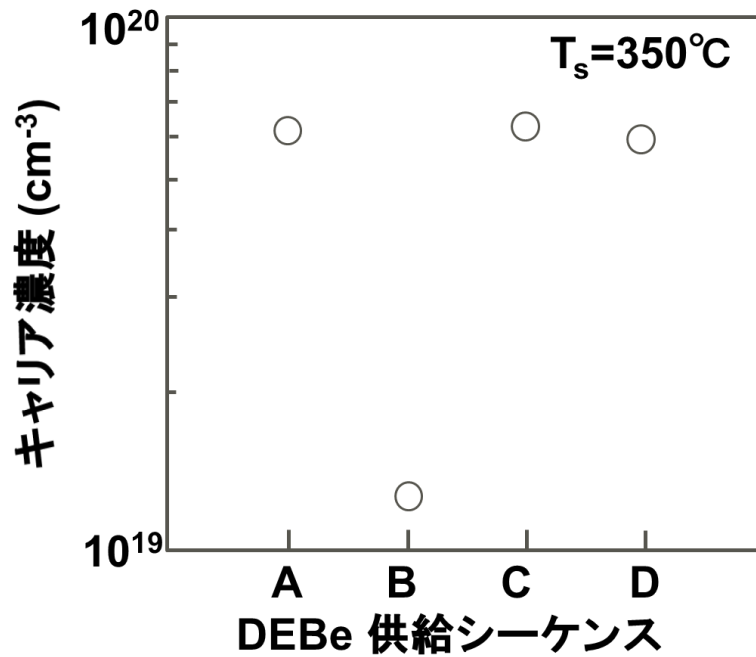


図 3-10 キャリア濃度と DEBe 供給シーケンスとの関係 ⁸⁴⁾

ドーピングのタイミングを変えて成膜した InGaAs 膜中の、van der Pauw 法によるキャリア濃度の測定結果を図 3-10 に示す。その結果、シーケンス B（Ⅲ属原料と同時にドーピングする）のみがドーピング濃度が低い結果となった。この結果は、Ⅲ属原料である TMI および TEGa とドーピング原料である DEBe が基板表面で競争吸着するため、Be のドーピングが抑制されると考えられる。つまり、ALE 成膜の際に TMI および TEGa は表面で吸着脱離反応を行っているが、表面に吸着している時間が H_2 や AsH_3 に比べて長く、そのためドーピング原料として供給された DEBe の表面反応を阻害していると考えられる。

シーケンス A、C、D でのドーピング濃度に差異は見られなかったが、ドーピングを行った際の表面モフォロジーはシーケンス D が最も良く、このタイミングでドーピングを行うことが最も良いと考えられる。

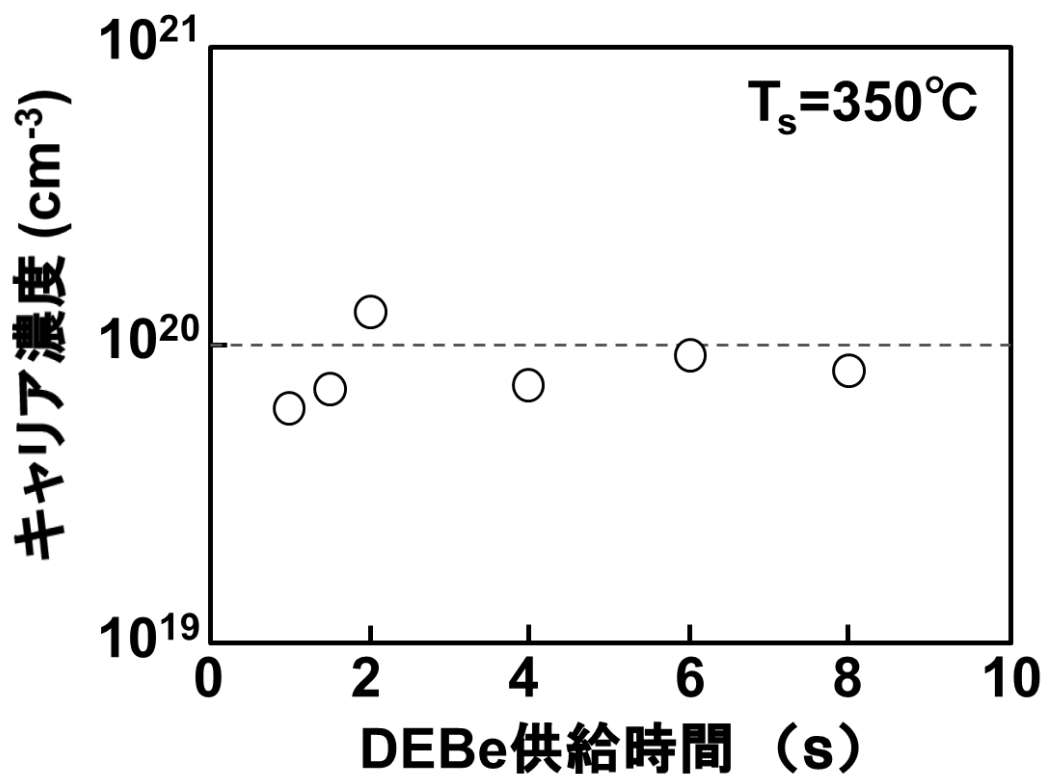


図 3-11 Be ドーピング InGaAs-ALE のキャリア濃度の DEBe 供給時間依存性

そこで、シーケンス D を用いて Be ドーピングがどの程度まで可能か調べた。図 3-11 にシーケンス D を用いて InGaAs-ALE への Be ドーピングを行った際のキャリア濃度の DEBe 供給時間依存性を示す。図 3-11 に示すとおり、InGaAs への $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ の Be 高濃度ドーピングが可能であることが確認された。⁸⁴⁾

3.4 AlAs-ALE をバッファ層に用いた GaAs on Si

大口径化が困難な GaAs 基板を Si 基板に置き換えて GaAs を成膜するいわゆる GaAs on Si 技術は、将来のデバイス応用技術として期待され、各所で試作評価されてきた。^{21, 54, 85)} しかし、Si と GaAs の格子定数がそれぞれ 0.357 nm、0.357 nm と大きく異なることや単一結晶と化合物結晶であるため、極性の有無が異なるといったこと、さらには熱膨張係数がそれぞれ、 $2.56 \times 10^{-6} / \text{K}$ 、 $5.39 \times 10^{-6} / \text{K}$ と差異が大きいこと等も起因して、その成膜技術の実用化が難しい状況であった。具体的な対策として、格子不整合による転位を抑制するために初期に低温成長を行う 2 段階成長を用いたり⁸⁶⁾、歪みを緩和するために超格子バッファ層を Si 基板と GaAs 層の間に挿入する等の手段が用いられたりしてい

る⁸⁷⁻⁸⁹⁾。

2 章 2 節の結果から、AlAs-ALE は、1 サイクル毎に 2 分子層の成膜がなされる。このことを利用して、もし、GaAs と格子定数が近く同じく有極性結晶である AlAs が、Si 基板上で GaAs よりも早い段階で 2 次元成長膜として形成できるなら、GaAs on Si の有効なバッファ層として使用できる可能性があると考えて Si 基板上での成膜検討を行った⁹⁰⁻⁹²⁾。

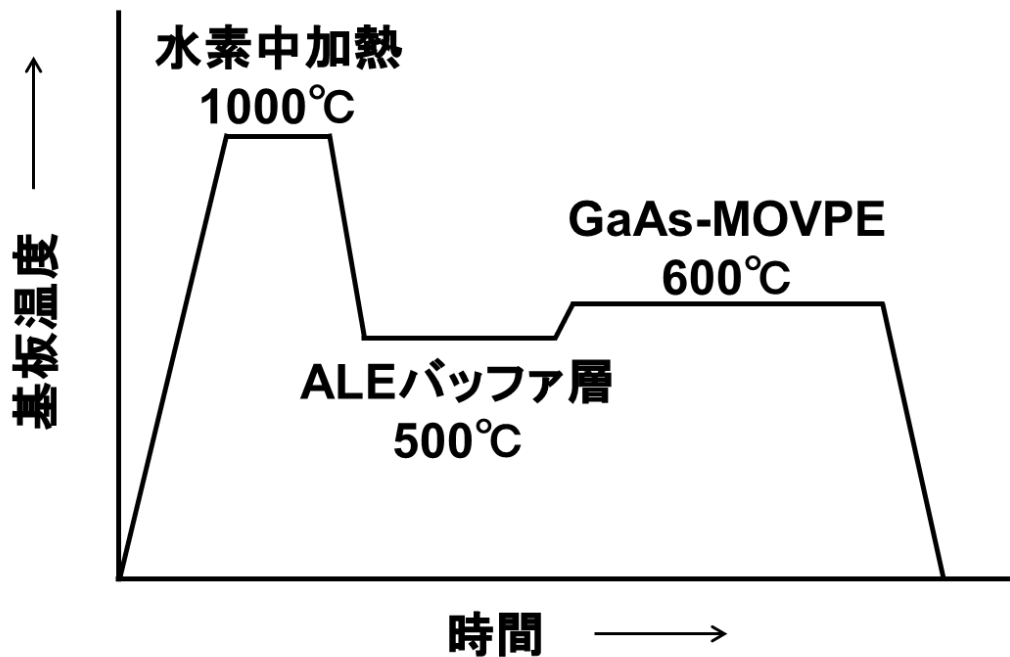


図 3-12 GaAs on Si 成膜手順を示した図⁹⁰⁾

GaAs on Si のバッファ層用の AlAs を ALE 法で成膜を行う際の、基板温度シーケンスを図 3-12 に示す。基板として、Si と GaAs の極性の有無に起因する逆位相粒発生を抑制するために、[011] 方向に 3° 傾いた Si (100) 基板を用いた⁹³⁾。

HF 水溶液で表面の自然酸化膜を除去した Si 基板をサセプタにセットし、HF 水溶液で取れ残った自然酸化膜をさらに除去するために、成膜前に基板温度を 1000°C で 20 分間の水素中加熱処理を行った。次に、基板温度を 500°C に下げて、バッファ層として、AlAs-ALE または GaAs-ALE の成膜を行った。バッファ層を形成した後に、基板温度を 600°C に上げて、MOVPE 法により GaAs の成膜を行った。Ga 原料としては、ALE、MOVPE とともに TMGa を用い、Al 原料には TMAI を用いた。

ALE のサイクルと膜厚の関係を図 3-13 に示す。Si 基板上でも GaAs 基板上と同様に、GaAs-ALE は 1 サイクル毎に 1 分子層ずつ成膜され、AlAs-ALE は 1 サイクル毎に 2 分子層ずつ成膜されていることがわかる。

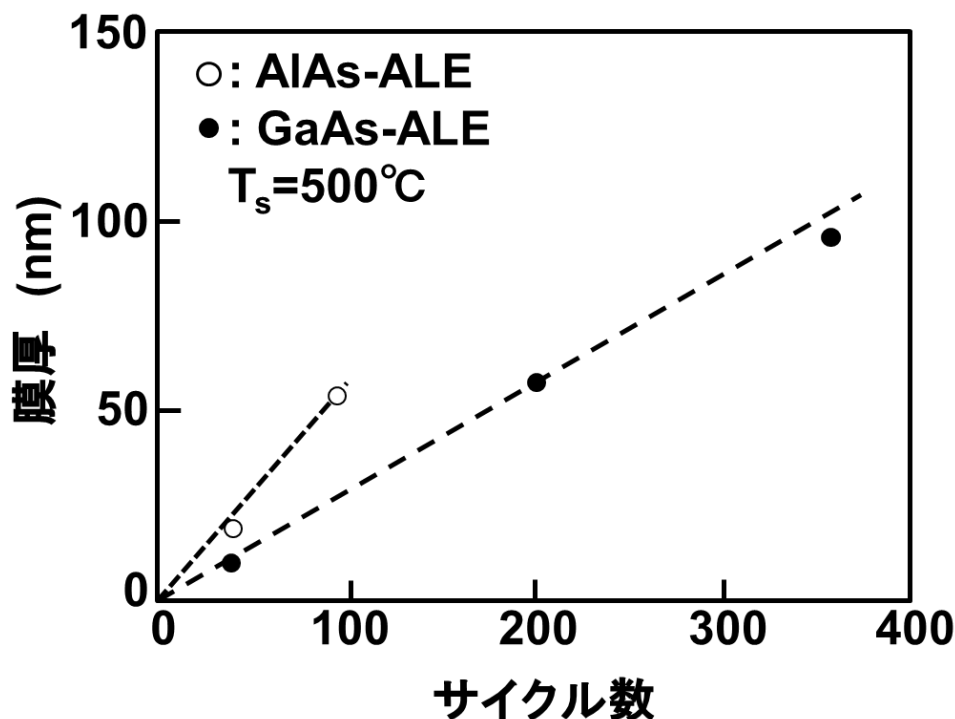


図 3-13 Si 基板上での AlAs-ALE および GaAs-ALE の膜厚と ALE サイクル数の関係を示した図。点線は、1 サイクル毎に 2 分子層成膜した場合 (AlAs-ALE)、1 サイクル毎に 1 分子層成膜 (GaAs-ALE) した場合の計算結果示している⁹⁰⁾。

次に、Si 基板上での AlAs-ALE および GaAs-ALE を形成した際、どの程度の膜厚で Si 表面を覆うことが可能か、言い換えればどの程度で 2 次元の膜形成が出来るかの評価を行った。具体的な比較方法としては、Si 基板上に AlAs-ALE と GaAs-ALE の成膜を行い、分子層数を変化させた際、その表面組成をオージェ電子分光法 (AES) により分析した。下地である Si からの Si-LMM オージェシグナルの検出状況によりバッファ層が表面をどの程度覆っているかがわかる。理想的な 2 次元成長が出来ている場合は、脱出深さから計算して 6、7 分子層の GaAs で覆われれば Si-LMM オージェ信号は検出されなくなるはずである²¹⁾。

作製したサンプルを AES により評価した結果を図 3-14 に示す。図中に示した点線は、理想的な 2 次元成長が行われた場合の Si-LMM オージェシグナル強度を示している。さらに、破線は 550°C で MBE 成膜した GaAs 測定結果である。なお、AlAs-ALE に関しては表面酸化を防止するために 10 分子層の GaAs-ALE (キャップ層) を加えたものである。GaAs-ALE の場合は Si-LMM オージェ信号が検出されなくなるまでに 35 分子層から 100 分子層が必要である。これに対して 16 分子層から 36 分子層でシグナル検出はされなく

なっている。この結果から、AlAs-ALE は GaAs-ALE よりも Si 基板上で早く 2 次元膜成長が可能であるといえる。しかし、完全に表面を覆うためには、理想的な場合に比べてある程度の成膜分子数が必要であり、AlAs-ALE においては 36 分子層程度あれば十分と推察される。これは、ALE においても初期成長は島状成長が行われているためと思われる^{21, 54, 85)}。しかし、ALE の場合、その島の密度は、200 分子層を超えてもオージェシ信号検出される MBE の場合に加えて高く、薄い段階で 3 次元成長から 2 次元成長に移行することができることを示している。

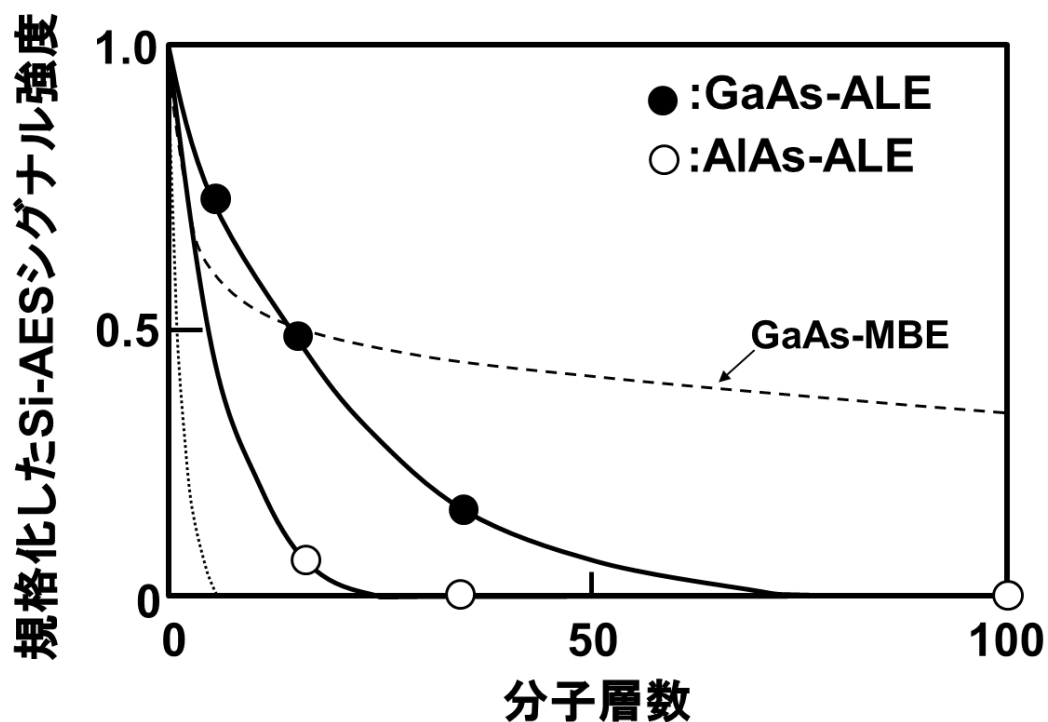


図 3-14 分子層数と規格化した Si-LMM 遷移に対する AES シグナル強度の関係を示した図⁹⁰⁾

この結果を基に実際に GaAs-ALE または AlAs-ALE をバッファ層とした GaAs on Si の、GaAs 膜の結晶性を評価した。サンプル構造は、(a) GaAs-MOVPE (厚さ 2 μm) / AlAs-ALE (36 分子層、厚さ 10 nm)、(b) GaAs-ALE (319 分子層、90 nm) / AlAs-ALE (36 分子層、厚さ 10 nm)、(c) GaAs-ALE (354 分子層、厚さ 100 nm) である。図 3-15 に Si (100) 基板上に形成した膜をラマン散乱分光法に評価した結果を示す。入射光として波長 488 nm のアルゴンイオンレーザを用いて後方散乱配置でのラマン散乱測定を行った。サンプル

(b) GaAs-ALE/ AlAs-ALE、(c) GaAs-ALE に関しては禁制である T0 フォノン散乱からのシグナルが観測されている。これは、表面荒れや欠陥により、結晶の一部の対称性が本来の対称性から変化したものと考えられる。しかし、AlAs-ALE を初期に成膜した (b) のサンプルの方が全体を GaAs-ALE 膜とした (c) に比べて、その割合は低くなっており、AlAs-ALE を初期に成膜することで、GaAs の結晶性が向上することがわかる。さらに、AlAs-ALE を初期にバッファ層として成膜してから GaAs-MOVPE で成膜を行った (a) サンプルにおいては、T0 フォノン散乱からのシグナルが観測されておらず、表面モフォロジーの良好な結晶が成膜出来ていることを示している。

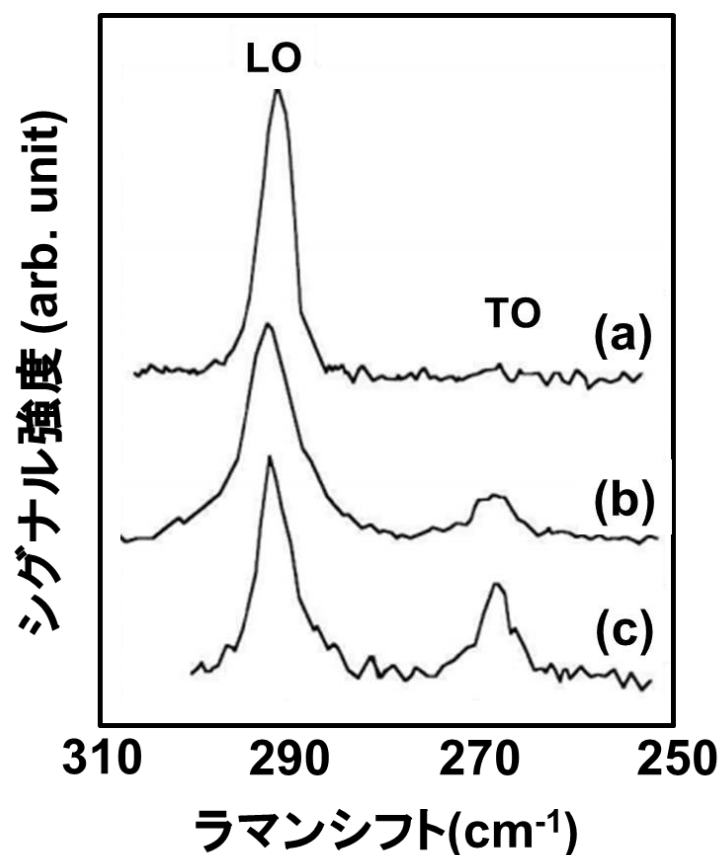


図 3-15 Si (100) 基板上に形成した膜のラマン散乱スペクトル (a) GaAs-MOVPE (2 μ m) / AlAs-ALE (10 nm), (b) GaAs-ALE (90 nm) / AlAs-ALE (10 nm), (c) GaAs-ALE (100 nm)⁹⁰⁾

次に、断面透過電子顕微鏡 (TEM) を用いて、AlAs-ALE をバッファ層として用いた GaAs on Si の構造評価を行った。図 3-16 に、Si (100) 基板上に AlAs-ALE (厚さ 28 nm) として GaAs-MOVPE を成長したサンプルを、断面 TEM により観察した結果を示す。断面 TEM 像から、GaAs / AlAs と AlAs / Si の界面は比較的に滑らかで、MBE 成長で報告されてい

るような島状の形状^{21, 54, 85)}は観察されなかった。また、Si / AlAs 界面の格子像は、Si 基板上の AlAs の原子レベルの規則的な配列を示している。しかし、AlAs 層には、塑性変形によって生成された高密度の双晶や、Si / AlAs 界面で生成した転移が観察された。ただし、それらのほとんどは AlAs-ALE 層領域で減少または停止し、GaAs-MOVPE 層への伝播が阻止されている。これらの結果から、AlAs-ALE は GaAs on Si のバッファ層として優秀な膜であるといえる。

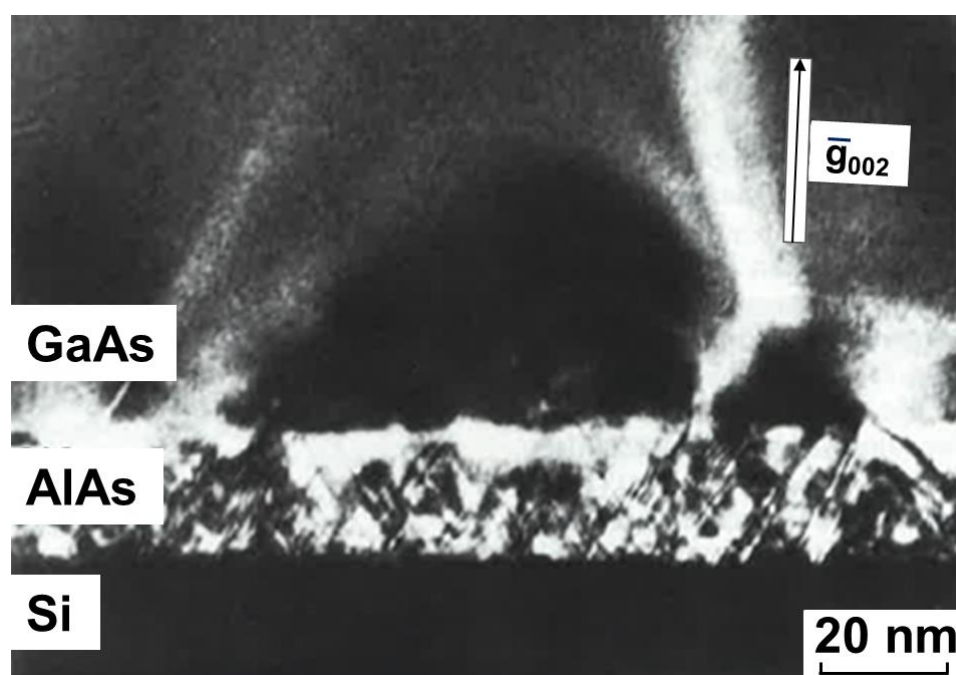


図 3-16 GaAs-MOVPE/Al-ALE/Si 構造の断面 TEM 像⁹⁰⁾

\bar{g}_{002} は散乱ベクトルを示す。

次に、TMAAl および AsH_3 を用いて、Si 上での AlAs-ALE 成膜検討を行った。図 3-17 に GaAs (100) 基板および Si (100) 上での AlAs-ALE の成膜速度の TMAAl 供給時間依存性の結果を示す。この場合、2 章 2 節の結果とは異なり、飽和膜厚が 1 分子層となった。これまで、TMAAl を用いた 350°C の AlAs-ALE において、飽和膜厚が 1 分子層および 2 分子層となるとの報告がある⁹⁶⁾。4 章で飽和膜厚に関する検討を行うが、150°C の低温では 500°C に比べて、1 分子層で飽和し易いと考えられる。

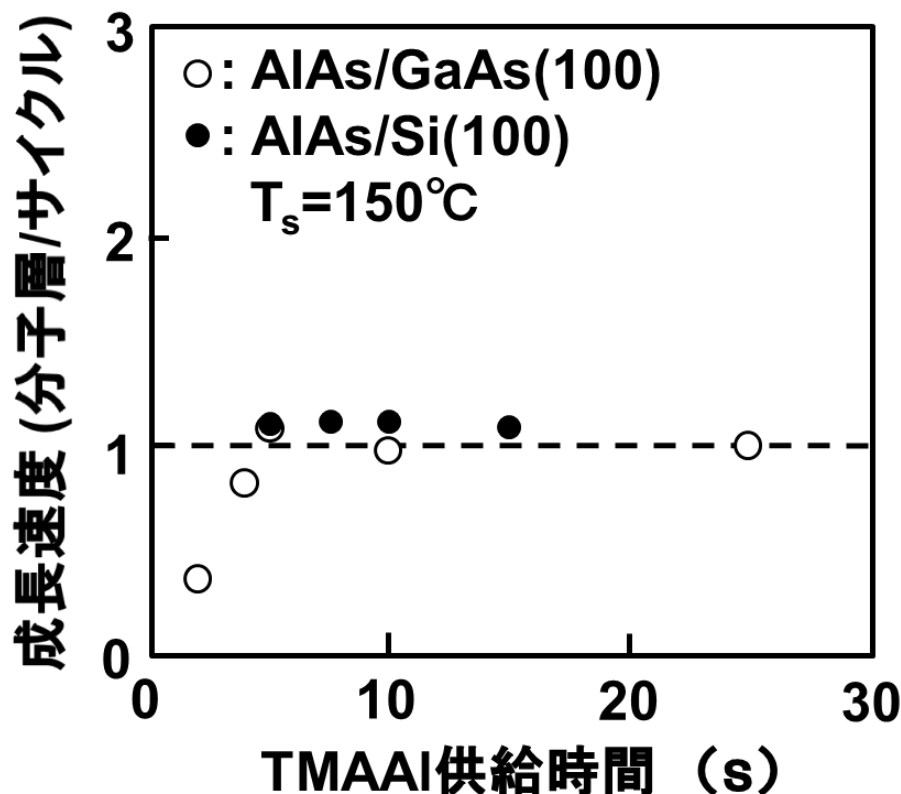
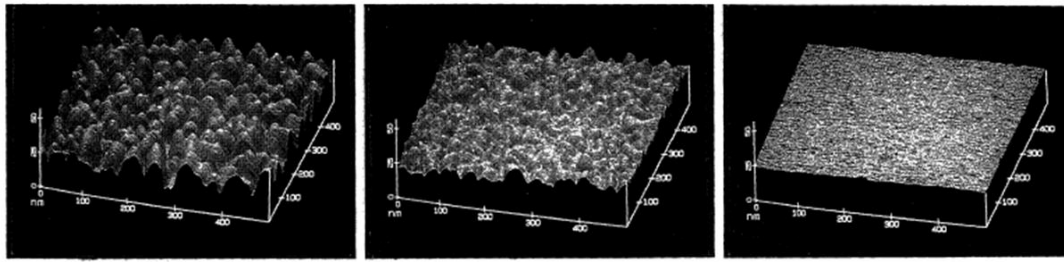


図 3-17 成膜速度と TMAAl 供給時間の関係を示した図 ⁹⁵⁾

次に、GaAs on Si のバッファ層として用いる際に重要となる Si 基板上での ALE 薄膜の表面モフォロジー評価を行った。図 3-18 に、原子間力顕微鏡 (AFM) による評価結果を示す。サンプルはいずれも Si (100) 基板上に、(a) TMGa を用いて 500°C で成膜した 20 分子層 (20 サイクル) の GaAs-ALE 膜、(b) TMAI を用いて 500°C で成膜した AlAs-ALE 膜 (5 サイクル) 上に TMGa を用いて 500°C で成膜した 10 分子層 (10 サイクル) の GaAs-ALE 膜、(c) TMAAl を用いて 150°C で成膜した AlAs-ALE 膜 (10 サイクル) 上に、TMGa を用いて 500°C で成膜した 10 分子層 (10 サイクル) の GaAs-ALE 膜である。いずれも 20 分子層としている。AFM 観察結果から、同じ 500°C で比較した場合、Si 基板上の GaAs-ALE 膜よりも、AlAs-ALE 膜の方がより平坦性が良い。さらに、AlAs-ALE 膜は 500°C よりも 150°C で成膜した方が、その表面の平坦性が良い。これにより低温 (150°C) で成膜した AlAs-ALE 膜は、表面モフォロジーが良好な GaAs on Si のバッファ層となると考えられる。低温で成膜した AlAs-ALE 膜の表面モフォロジーが良好となるのは、高温で成膜した AlAs-ALE 膜より初期成長島の密度が高いため、より薄い膜の状態から 2 次元成長できているのではないかと推察する。



(a) GaAs(500°C) (b) AlAs(500°C) (c) AlAs(150°C)

図 3-18 Si (100) 基板上での GaAs-ALE と AlAs-ALE の表面モフォロジー⁹⁵⁾

- (a) 500°Cで成膜した GaAs-ALE 膜
- (b) 500°Cで成膜した AlAs-ALE 膜
- (c) 150°Cで成膜した AlAs-ALE 膜

3.5 まとめ

この章では、2 章で述べた新たな ALE 法として開発した PJE 法を応用した技術に関して述べた。

まず、3-1 において、ALE の究極の目的の一つである、ヘテロ構造で原子層が一層ずつ積層することが可能か確認するために、 $(\text{GaAs})_n(\text{GaP})_n\text{SLS}$ の成膜を試みた結果を述べた。

次に、3-2 において、TMIDMEA および TMGa を用いて、短周期超格子 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1$ 量子井戸構造を作製して、その PL 特性を評価した。その結果、1.3 μm 帯で強く発光する良好な量子井戸構造であることを確認した。

しかし、さらに評価を進めると実際に短周期超格子 $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1$ として作製した結晶は、組成がほぼ $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ の InGaAs 量子ドットが自己形成されていることが判明した。これは、GaAs 上での In の偏析に起因すると考えられる。さらに、ALE サイクル数を変化させることにより、InGaAs 量子ドットの発光波長と面内直径を制御できることを確認した。これらの結果はその後発展する、自己形成 InGaAs 量子ドットの基礎として役立つこととなる^{21, 97-100)}。

さらに、3-3 において、ALE 技術を HBT などの電子デバイスに応用を考慮して、良質な p 型 InGaAs を成膜するために、Be 原料ガスの供給シーケンスを検討した。その結果、 AsH_3 最適と同時に供給を行うことが最適であることが分かった。この結果は、高濃度ドーピングを必要とする電子デバイスの開発に活用された¹⁰²⁾。

3-4 においては、その特性を活かして AlAs-ALE をバッファ層として活用することにより良好な GaAs on Si を形成することが可能であることを述べた。

第4章 第一原理計算によるⅢ-V族化合物半導体 ALE 成長機構の解明

4.1 背景

ALE 成膜は、成膜装置において、原料ガスの供給を一度止め、その後、他の原料ガスの供給を行う交互供給する成膜方法である。その特徴は、原料ガスの供給を行った際に、原子が1層成膜された後は、結晶成長が自動的に停止するセルフリミッティング機構にある。これまでに GaAs-ALE は1分子層^{11, 19)}、AlAs-ALE は1分子層または2分子層^{40, 96, 102)}で成膜が停止するとの報告がなされている。さらに、第3章に記載のとおり、この性質を利用することで、AlAs-ALE は GaAs-ALE に比べて、成長の早い段階で Si 表面上を覆うことができることから、GaAs on Si の有効なバッファ層としての活用も可能となる^{90, 91, 95)}。

これまで、GaAs-ALE において1分子層でセルフリミッティング機構が働くことは、供給原料ガスの選択吸着モデル¹⁰³⁾ またはラジカル表面阻害モデル¹⁰⁴⁾ で説明されているが、ミクロな過程でどちらが起きているかは決着がついていない。AlAs-ALE においても、1分子層でセルフリミッティング機構が働くのは、GaAs-ALE と同様に選択吸着モデルまたはラジカル表面阻害モデルが提案されている⁹⁶⁾。これに対して、2層でセルフリミッティング機構が働くのは、表面に Al 原子がメタル構造として2層分吸着するというモデルが提案されている⁹⁶⁾。しかし、これらのモデルは、成膜結果から推察したもの⁵¹⁾、成膜実験結果と四重極型質量分析計 (QMS) を組み合わせて解析したもの⁹⁶⁾、または計算により Al 原子の2層構造が存在することから推察したもの⁵²⁾であった。しかし、これまで、III 族供給原料とその中間生成物の基板表面での安定性や、Al 原子および Ga 原子の1層と2層の基板表面での安定性を直接比較検討した報告はなかった。

そこで、今回は第一原理計算を用いて、新たに TMGa およびその中間生成物、さらに Ga 原子および Al 原子の GaAs (100) 基板上での吸着安定性を検証した。その結果、As 安定化 GaAs (100) 表面上へ TMGa およびその中間生成物の分子が表面吸着サイトの 1/16 に吸着した場合は $\text{Ga}(\text{CH}_3)\text{H}$ (Monomethyl Gallium Hydrido, MMGaH) が最も安定に吸着するが、一方、表面の全サイトに吸着する場合は不安定になることが明らかになった。さらに Ga 原子および Al 原子が吸着する場合、それぞれ1層分の原子が吸着した状態で安定に存在することに加え、Al 原子の場合は、Ga 原子に比べて、2層分の原子が GaAs 表面上に吸着する状態も安定であることが見出された。

本章ではこれらの結果を基に、GaAs-ALE および AlAs-ALE のセルフリミッティング機構を検討した結果を述べる。

4.2 セルフリミッティング機構

セルフリミッティング機構を説明する1つ目の選択吸着モデルでは、図4-1(a)に示すようにⅢ族原料であるTMGa 分解しない分子は状態で基板表面まで到達する。到達したTMGa 分子はⅤ族原子で覆われた基板表面で分解し、Ga 原子となる。しかし、そのGa 原子上に到達した分子は吸着せず脱離する。つまり、下地により選択的に吸着する。¹⁰⁴⁻¹⁰⁷⁾ 表面がすべてGa 原子で覆われるとそれ以上TMGa は吸着しなくなるので、1層で成膜が止まり、セルフリミットされる。

2つ目のラジカル表面阻害モデルでは、図4-1(b)に示すように、供給されたTMGa が基板表面で途中まで分解し、ジメチルガリウム(DMGa)またはモノメチルガリウム(MMGa)といったGa とメチル基が結合したままのラジカルが基板表面吸着し、その後のTMGa やラジカルの吸着を妨げる^{11, 103, 108, 109)}。この場合、基板表面に吸着したラジカルは、1層分に達するまで基板表面を覆う。1層分のラジカルで覆われた後に表面に到達したTMGa は、基板表面に吸着しているラジカルに阻害されてそれ以上は吸着できないため1層で成膜が止まるというモデルである。選択吸着モデルとラジカル表面阻害モデルいずれもこれをサポートする報告がなされており、原料や成膜条件に依存する部分もあって明確な答えは出ていない。

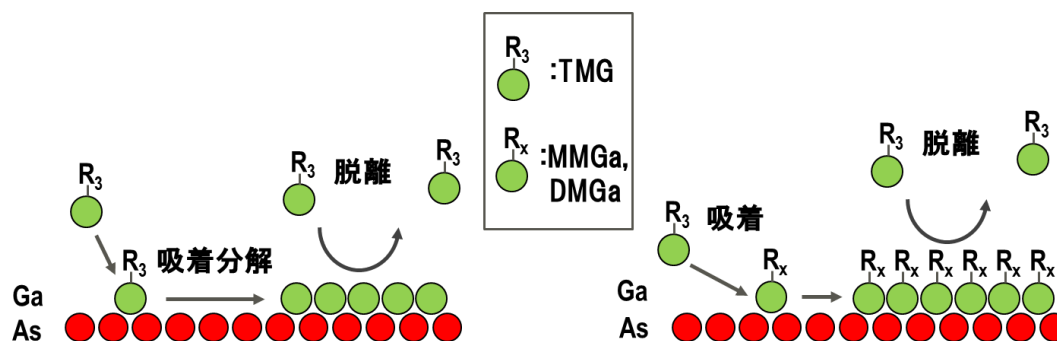


図 4-1 (a) 選択吸着モデル

(b) ラジカル表面阻害モデル

そこで、PJE の場合 ALE の成膜表面に吸着している分子（原子）はどのような形態であるかを観察するために、成膜装置と X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) (JEOL 製 JPS-90XS) を直接接続した装置を作製し成膜機構の検討を行った¹¹⁰⁾。可能であるならば成膜装置内に XPS を設置したいところであるが、2700 Pa 程度の減圧の成膜装置内に高真空装置である表面分析装置を設置することは困難である。そこで、今回は成膜装置と XPS をゲートバルブで接続し、成膜装置内で原料を供給した後に XPS 装置内に試料を移動し測定を行う方式とした。

GaAs-ALE において AsH_3 供給後に成膜を止めたサンプル (a) および TMGa 供給後に成膜を止めたサンプル (b) を作製し、XPS で基板表面を観察した結果を図 4-2 に示す。もし、ラジカル表面阻害モデルのように Ga とメチル基が結合したままのラジカルが基板表面を覆った場合、図 4-2 中に矢印で示す 285 eV 近傍に約 2 kilocounts の強度の C1s 放出が観察されると予測される。しかし、サンプル (a) およびサンプル (b) の XPS 測定結果に差はないことが判明した。この結果は TMGa 供給後の表面をメチル基が覆っている状態ではないことを示しており、PJE 条件下の GaAs-ALE においては、セルフリミッティング機構のモデルとして選択吸着モデルが有力であると考えられる。

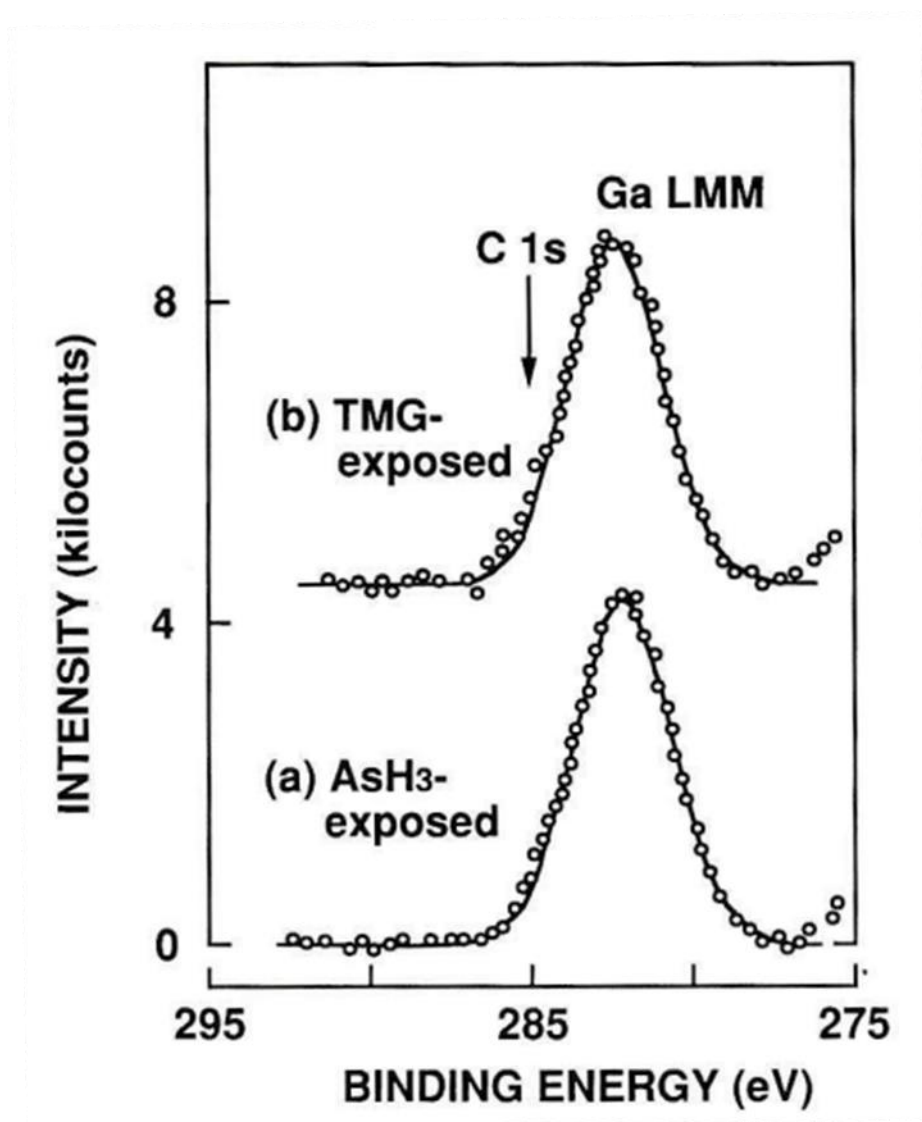


図 4-2 GaAs-ALE の XPS 測定結果 (a) AsH_3 供給後 (b) TMGa 供給後¹¹⁰⁾

4.3 計算方法

GaAs および AlAs システムの吸着エネルギーを評価するために、密度汎関数法¹¹¹⁾に基づく第一原理計算プログラム PHASE/0^{112, 113)}を使用した。ウルトラソフト型の擬ポテンシャルを用い、交換相関項は GGA-PBE を採用した¹¹⁴⁾。平面波展開する際のカットオフエネルギーは、波動関数と電荷密度に対して、30 Ry と 120 Ry とした。この条件を用いて得られたバルク GaAs の格子定数は 0.5702 nm であり、これは以前に報告された実験値をよく再現している¹¹⁵⁾。以後、この格子定数を基にモデル作成を行なった。吸着前の基盤として 5 層の GaAs (100) 4 x 4 表面を採用し、裏面は+ 0.75 *e*. の疑似水素原子で終端させた。ブリリアンゾーン積分は、4 x 4 x 1 メッシュを使用して計算を実行した。全ての計算において、吸着した原子／分子、及び表面 3 層分の GaAs に対して各原子の最大力を 10⁻³ Hartree / bohr 未満になるまで構造最適化を行なった。

本章における全ての吸着エネルギー (E_{ad}) を下記のとおり定義する。

$$E_{ad} = \{E_{total} - (E_{sub} - N \times E_{atom/mol})\} / N \quad (1)$$

ここで、 E_{total} : システムの全エネルギー

E_{sub} : 基板の全エネルギー

$E_{atom/mol}$: 単一の吸着原子／分子の全エネルギー

N : 吸着原子の数

である¹¹⁶⁾。この定義を用いると、 $E_{ad} < 0$ のとき考える吸着過程が終状態として起こりうる。また、 E_{ad} の絶対値が大きいほどその吸着構造は安定に存在しうる。

4.4 TMGa および中間生成物の基板表面での安定性

本節では、まず、As 安定化 GaAs (100) 表面上で、TMGa およびその中間生成物がどの状態で安定に存在するかを検討するために、表面吸着エネルギーの計算を行った。計算に用いた中間生成物としては、Ga(CH₃)₂ (Dimethyl Gallium, DMGa)、Ga(CH₃)H (Monomethyl Gallium Hydride, MMGaH)、GaH₂ を用いた。清浄な GaAs (100) As 終端表面は、しばしば As 二量体構造に再構成されることがよく知られている^{117, 118)}。そこで、TMGa、DMGa、MMGaH、GaH₂ それぞれ 1 分子を、As 二量体構造を有する GaAs (100) As 終端表面上 (図 4-3) の一つのサイトに吸着させた場合の吸着エネルギーを求めた。

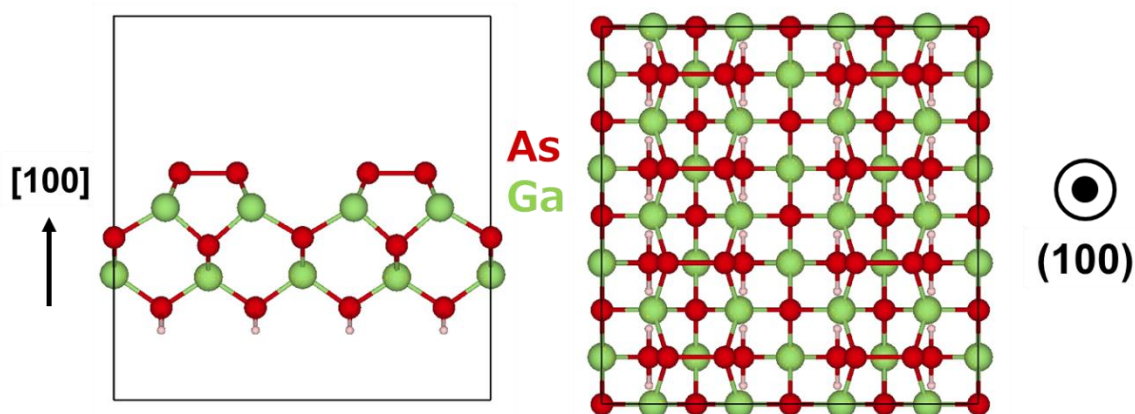


図 4-3 As 二量体で終端された GaAs (100) 表面の計算の基本モデル概略図。

得られた結果を図 4-4 に示す。表面吸着エネルギー E_{ad} は、それぞれ TMGa : -0.241 eV、DMGa : -2.824 eV、MMGaH : -3.125 eV、GaH₂ : -3.044 eV である。この結果から最も安定なのは MMGaH であり、GaH₂ とのエネルギー差は 0.081 eV となる。ここで、成膜温度が 500°C の場合、熱エネルギーは 0.067 eV となるため、容易に分解して Ga になるとは言えない。そのため、TMGa 供給時に GaAs (100) As 終端表面で最も安定に存在するのは MMGaH であると考えられる。

次に、MMGaH を As の二量体構造を有する GaAs (100) As 終端表面上の全サイトに、吸着させた場合の吸着エネルギー計算を行った。得られた結果を図 4-5 に示す。吸着エネルギーは $E_{ad} = -2.13$ eV となり、1 分子吸着させた場合の $E_{ad} = -3.125$ eV に比べて絶対値が大きく減少し、不安定になることが明らかとなった。これは、吸着子が大きすぎるため、立体障害が大きくなることが原因である。このため MMGaH が全サイトに吸着するのは困難である可能性がある。GaAs-ALE において、どの程度の MMGaH が表面に吸着しているかはさらなる検討が必要である。また、MMGaH で基板表面の全サイトを覆うことは困難であるため、ALE のセルフリミッティング機構については、ラジカル表面阻害モデルが有力であるとはいいがたい。図 4-2 に示した XPS の測定結果もこれを支持する。実際には、選択吸着モデルとラジカル表面阻害モデルが共存している可能性も考えられる。

4.5 基板表面上での Ga 原子と Al 原子の安定性比較

本節では、GaAs-ALE が 1 分子層で、AlAs-ALE が 2 分子層でセルフリミッティング機構が働く原因を究明するために、GaAs (100) 表面上での Ga 原子と Al 原子の吸着エネルギー計算を行い両原子の基板表面での安定性比較を行った。なお、本節の検討においては、

E_{ad} を計算するために、図 4-6 に示すように、1 層分の原子が吸着する場合は吸着原子を理想的なエピタキシャル位置に配置した。また、2 層分の原子が吸着する場合は fcc 結晶の理想 (110) 面の理想的なエピタキシャル位置に配置した。これは理想的な (110) 面を選択し、2 層モデルとしての fcc 結晶 2 層分の Al 原子が GaAs 表面に fcc 結晶として存在すると報告されているためである⁵³⁾。GaAs (100) 表面上の 2 層分の Ga 原子についての報告はないが、この研究では、GaAs 上の Ga 原子と Al 原子の安定性を比較するために、Al 原子と同じ構造を選択した。

ALE 成長プロセスでは、Ga 原子が As 終端表面に導入されると、二量体化された As がその結合を開いて理想的な場所に緩和し、通常の As-Ga 結合が形成され则认为られる。本研究では、二量体構造モデルの代わりに上記の理想的なサイトモデルを使用してセルフリミッティング機構が 1 層で機能する場合と、2 層で機能する場合の、2 つの場合の違いを明確にした。この時、ALE 成長プロセスの成長速度が 500°C で約 75 nm / h と非常に遅いため、2 層モデルには、理想的な (110) 平面を使用した^{119, 120)}。また、GaAs (100) 表面の Ga カバレッジによって安定した吸着サイトが変化することが報告されているが¹²¹⁾、本論文では、原料ガス供給後の実験結果に基づいて比較検討するため、原料ガス供給完了後、安定した吸着サイトは、中間の Ga カバレッジを考慮せずに一定であると仮定した。これは 500°C の ALE 工程で TMGa 供給停止後のパージ時間が長くなっても膜厚は変わらないとの報告があるため¹²²⁾、GaAs 最表面での吸脱着は生じないと考えられたからである。

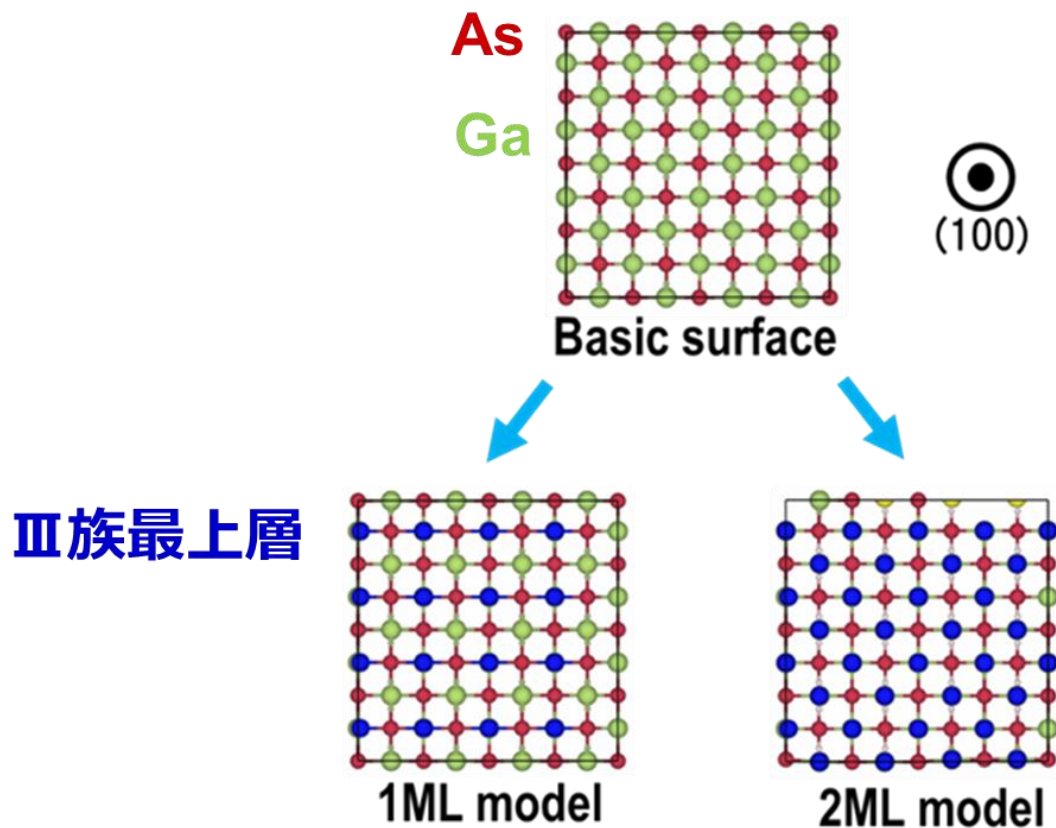


図 4-6 As 終端された GaAs (100) 4x4 表面スーパーセルの計算の基本モデル概略図。
青色の原子は、1 層モデルの理想的なエピタキシャル位置として、および
2 層モデルの fcc 結晶の理想的な (110) 平面からの Ga 原子または Al 原子を
示す⁴⁹⁾。

図 4-7 (a) および (b) は、それぞれ 1 層分および 2 層分の Ga 原子が吸着した時の As 終端 GaAs (100) 表面上の Ga 原子の最適化された構造を示している。また、図 4-8 (a) および (b) は、それぞれ 1 層分および 2 層分の Al 原子が吸着した時の As 終端 GaAs (100) 表面上の Al 原子の最適化された構造を示している。前節で説明したように、緩和の原子位置は、理想的な GaAs (100) 表面から始まる。これらの結果は、表面構造が少なくとも一種の極小構造を表すことを示している。両方の 2 層分の原子が吸着した時の構造は、吸着原子同士の立体的な反発を解放するために、少しでこぼこした構造を示している。Ga 原子の場合、1 層分の原子吸着では -3.34 eV、2 層分の原子吸着では -3.13 eV の吸着エネルギーが得られた。

これらの結果は、As 終端 GaAs (100) 面上には、1 層分の Ga が吸着した場合の方が 2

層分の Ga が吸着した場合よりも安定であることを示している。これは、第 2 章 1 節に示した実験結果すなわち GaAs-ALE が 1 分子層でセルフリミッティング機構を有している事実に整合している。Al 原子の場合、吸着エネルギーは 1 層分の原子では -3.78 eV、2 層分の原子では -3.72 eV となっている。よって、Al の場合も、1 層分の原子の吸着は、Al 原子の 2 層分の原子の吸収よりも安定している。ただし、Al 原子の場合 1 層分と 2 層分の間の吸着エネルギー差は 0.06 eV しかなく、Ga の場合の 0.21 eV よりもはるかに小さい。ここで、500°C の成長温度の熱エネルギーは約 0.07 eV であり、これは Al 原子の 1 層分の原子と 2 層分の原子の吸着エネルギー差である 0.06 eV よりわずかに高い。したがって、AlAs-ALE の場合、500°C の基板温度で、1 層分より過剰な Al 原子を供給した際には、0.06 eV の障壁を超えて過剰な Al 原子が吸着すると考えられる。このため、500°C の AlAs-ALE において、2 分子層でセルフリミッティング機構が働くことになると推察される。

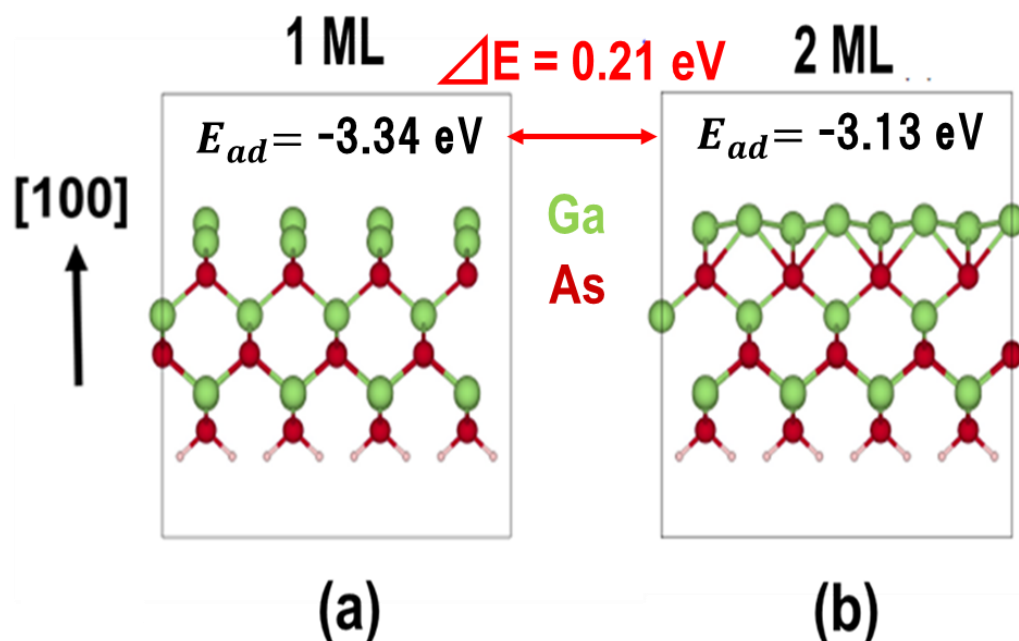


図 4-7 As 終端 GaAs (100) 表面上の Ga 1 ML (a) および 2 ML (b) の吸着エネルギーの計算結果からの模式図。⁴⁹⁾

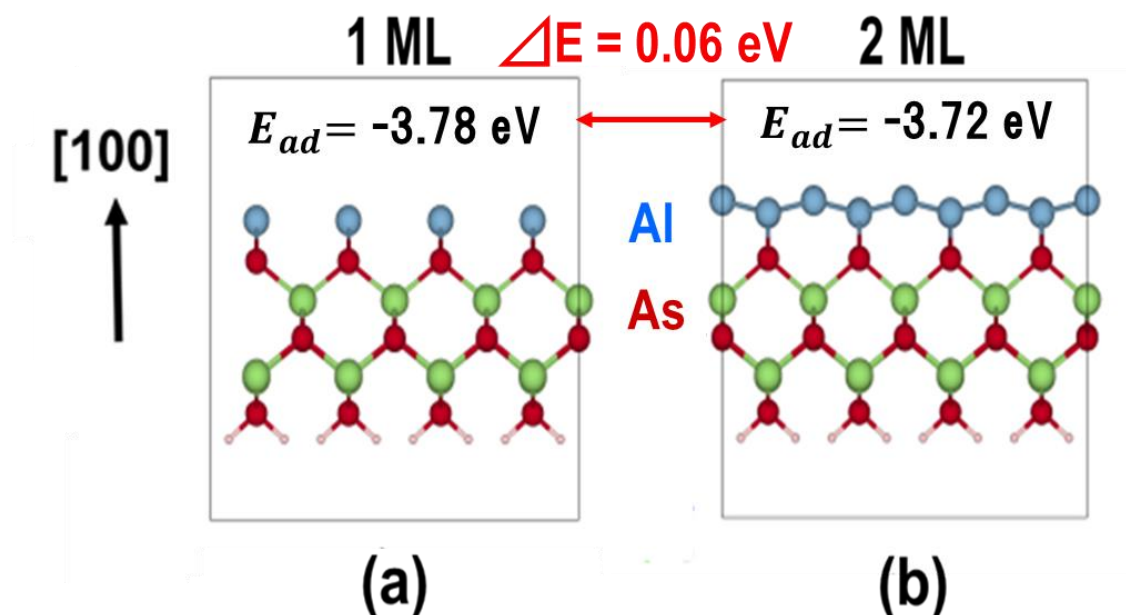


図 4-8 As 終端 GaAs (100) 表面上の Al 1 ML (a) および 2 ML (b) の吸着エネルギーの計算結果からの模式図⁴⁹⁾

ここで、TMAI を Al 原料に用いた AlAs-ALE に関して、350℃において 1 分子層 と 2 分子層でセルフリミットングが観察されたとの報告がある⁹⁶⁾。図 4-9 にその結果を示すとおりこの報告によれば、Al 原料である TMAI の供給量が増すにつれ、まず 1 分子層/サイクルで成長速度が飽和し、さらに供給量を増すことで 2 分子層でのセルフリミットングが現れている。この結果を今回の計算結果から推察してみると、350℃の成膜温度においては、TMAI の供給により、TMAI が基板表面で分解し Al 原子となり、安定な 1 層分の Al 構造のみが実現される。ここで、350℃の成長温度の熱エネルギーは約 0.05eV であり、1 層分の Al 原子と 2 層分の Al 原子の吸着エネルギー差 0.06eV よりわずかに小さいため、供給量が少ない場合には 1 層分を越える原子の吸着は起こらないと考えられる。しかし、TMAI の供給量が増加してくると 2 分子層でのセルフリミットングが現れている現象に関しては、今回の計算結果からだけでは説明できていない。

本研究においても 2 章 2 節で記載したとおり、TMAI を用いて 150℃の低温で AlAs-ALE 成膜を行った際には、1 分子層と 2 分子層のセルフリミットングが観察されている。また、Al 原料としてジメチルアルミニウムハイドライド (DMAIH) 用いて 325℃で成長した場合には、1 分子層でセルフリミットングが観察され、425℃で成長した場合には 1 分子層と 2 分子層のセルフリミットングが観察されたの報告がある¹⁰²⁾。これらの

結果をまとめると、AlAs-ALE において低温だと 1 分子層でセルフリミッティングが生じやすく、高温だと 2 分子層でのセルフリミッティングが生じることとなる。これらの結果は、それぞれの Al 原料は基板表面で分解して Al 原子となっており、Al 原子の吸着エネルギーの差が 1 層分と 2 層分とで 0.06 eV と小さいことに起因していると考えられる。

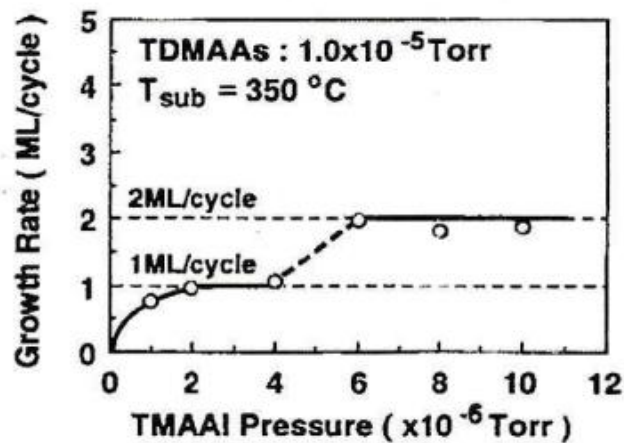


図 4-9 AlAs-ALE 成長速度の TMAAl 供給量依存性⁹⁶⁾

4.6 GaAs-ALE と AlAs-ALE 成長モデル

この結果から ALE 成長モデルを考察してみる。図 4-10 および図 4-11 に GaAs-ALE および AlAs-ALE の成長モデルをそれぞれ示す。GaAs-ALE の場合は、まず TMGa が As 表面に供給された際に、TMGa が基板近傍で分解し、発生した Ga 原子が GaAs(100) 基板の As 表面に 1 層分だけ吸着して安定化する。Ga 原子が 2 層分吸着するには、さらに 0.21 eV のエネルギーが必要となるため、500°C の成膜温度（約 0.07 eV）では、2 層分吸着することは難しい。そして、次の AsH₃ の供給で As が表面の Ga 原子と結合して再構築されて、1 分子層の GaAs が成膜する。

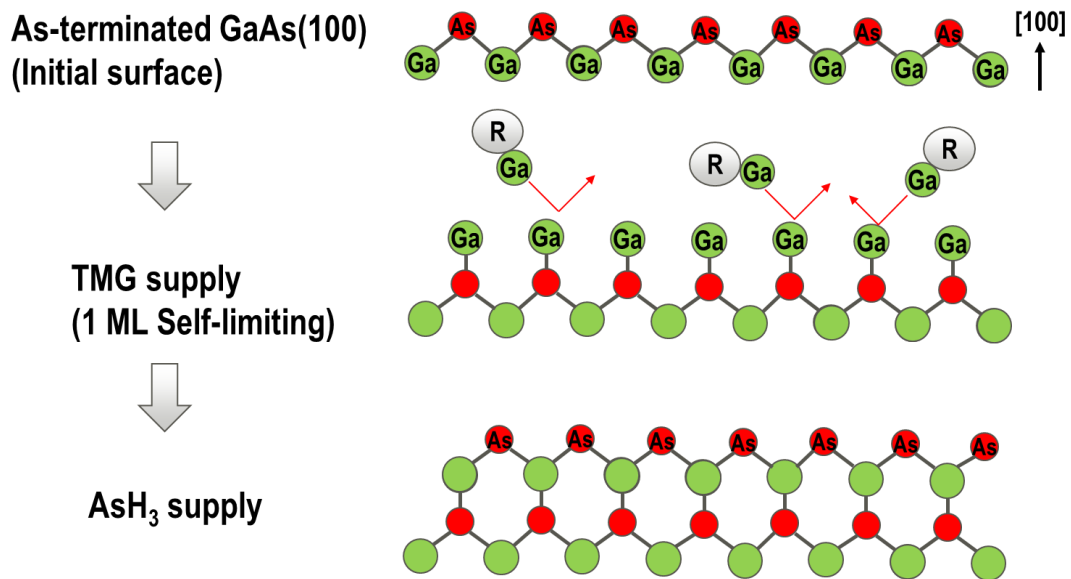


図 4-10 GaAs-ALE の成長モデル。R はメチル基を示す。⁴⁹⁾

これに対して、AlAs-ALE の場合は、Al 原子の 2 層分と 1 層分の吸着エネルギー差が 0.06eV と 500℃の熱エネルギー0.07 eV と比較して大差がないため、TMAI が As 表面に供給された際に、TMAI が基板近傍で分解し、発生した Al 原子が、2 層分で安定化する。次の、AsH₃ の供給で As が表面の Al と結合して、再構築されて 2 分子層の AlAs 膜が形成される。

新たな計算結果とこれまでの成膜結果から、TMAI および AsH₃ を用いた 500℃での AlAs-ALE において、Al 原料供給時に Al 原子は 2 層分で安定に表面に存在し、その後の As 供給により、結晶が再構築され、2 分子層の AlAs が形成されるという従来の考察が正しかったことが証明された。

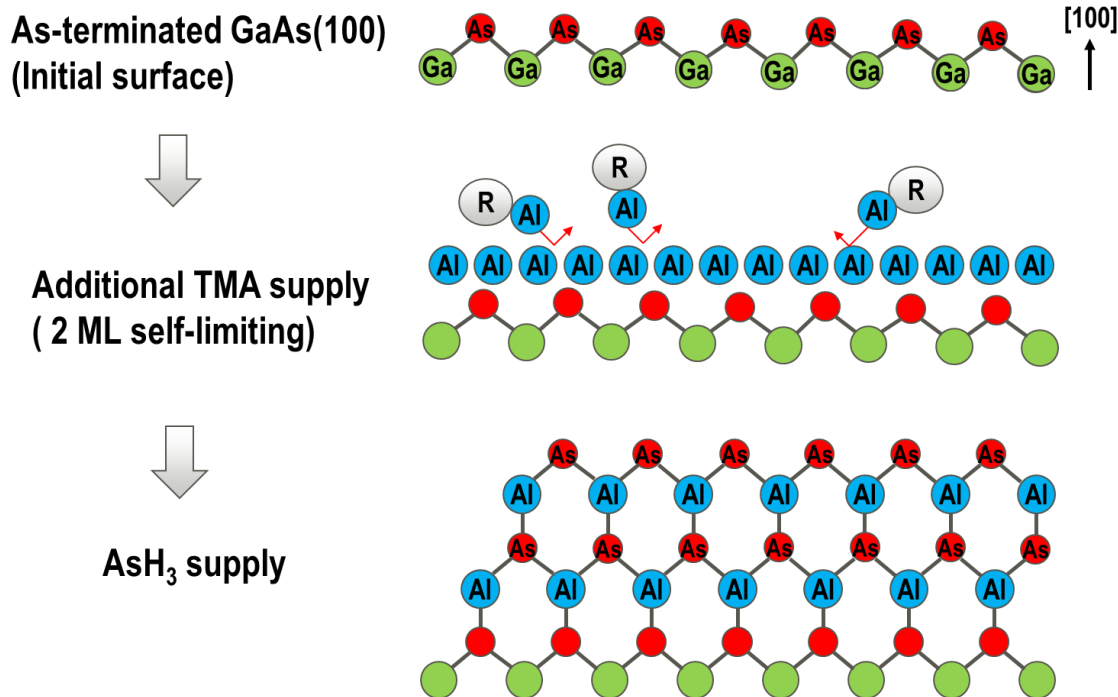


図 4-11 AlAs-ALE の成長モデル。 R はメチル基を示す。

4.7 まとめ

まず、従来報告されている ALE のセルフリミッティング機構のモデルを検証するために、第一原理計算を用いて TMGa およびその中間生成物を 1 分子 GaAs 表面に供給した場合の吸着エネルギーを求めた。その結果、全吸着サイトの 1/16 に吸着させた場合は MMGaH が最も安定であることが、確認された。これに対して、MMGaH を GaAs 表面の全サイトに吸着させた場合の吸着エネルギーを計算した結果、それと比べると不安定となり、全サイトに吸着することは困難である可能性が明らかとなった。したがって ALE のセルフリミッティング機構のモデルとしては、ラジカル表面阻害モデルが最も有力であるとはいえないと推察される。

次に、GaAs-ALE は 1 分子層で、AlAs-ALE は 2 分子層でセルフリミッティング機構が働く原因を検討するために、第一原理の総エネルギー計算を用いて、As 終端 GaAs (100) 表面上の Ga 原子および Al 原子に対して、1 層分と 2 層分の吸着エネルギーの比較を行った。その結果 Ga 原子と Al 原子ともに 1 層分の吸着は安定であることが分かった。

さらに、Ga 原子と Al 原子の 1 層分と 2 層分の吸着エネルギー差は、それぞれ 0.21 eV と 0.06 eV であり、Ga 原子は Al 原子に比べて 2 層分吸着するためには大きなエネルギー

一を必要とすることが示された。ここで、500°Cの成長温度の熱エネルギーは約 0.07 eV であるため、1 層分よりも過剰に Al 原子が供給された場合、1 層分を越える Al 原子の吸着が容易に起こると考えられる。一方、Ga 原子は、1 層分と 2 層分の Ga 原子の吸着エネルギー差が 0.21 eV と大きいため、As 終端 GaAs (100) 表面に 1 層分吸着してしまうと、それ以上の Ga 原子吸着は起こりにくいと考えられる。そのため、1 分子層でセルフリミッティング機構が働くこととなる。また、この結果は 2 章 2 節で記載した TMAAl および AlAs-ALE の低温成膜（基板温度が 150°C）に関して、1 分子層と 2 分子層のセルフリミッティングがともに観察され、原料にかかわらず低温では 1 分子層のセルフリミッティングが生じやすい結果とも整合する。

第5章 まとめ

5.1 本研究のまとめ

本論文は、富士通研究所において行った、現在の半導体デバイス作製に広く使われている原子層成膜技術の基礎となるⅢ-V族化合物半導体のALEを対象とし、その特徴と課題を抽出し、新たな原料を用いてセルフリミッティングが可能な成膜温度を拡張し、成膜技術としての自由度を向上させた結果に加え、和歌山大学において、第一原理計算による原子および分子の基板表面での吸着エネルギー計算を基に成膜表面原子および分子の安定性解析を行い、ALEの結晶成長機構に関する従来モデルを検証した結果をまとめたものがある。

第1章では、ALEの開発が必要とされてきた時代背景を述べるとともに、Ⅱ-VI族化合物半導体用に開発されたALEがⅢ-V族化合物半導体へと発展してきた研究の報告とその内容をまとめた。さらに、従来のALE技術の課題を指摘し、将来的なデバイスの量産化を視野に入れた新たなALEの開発の必要性を論じた上で、本研究の目的を述べた。

第2章では、従来の課題を克服した新たなALEであるPJEの開発に関してまとめた。

まず、PJEを用いることにより、Ⅲ族原料供給時間に対してもセルフリミッティング機構が確認され、460~550℃の広い温度領域で1サイクル毎1分子層のGaAs-ALEの形成が可能となった。PJEにより作製したGaAsは高純度で大面積に均一に成膜できることを示した。さらに、PJEはGaP-ALEへも応用が可能であることを述べた。

これに対して、AlAs-ALEは、GaAs-ALEとは異なり、1サイクル毎に2分子層でセルフリミッティング作用が働くことになるということを発見したという報告をした。さらに、原料にTMAIを用いたAlAs-ALEの検討を行い、150℃という低温でのAlAs-ALEを実現し、AlAs-ALEの温度領域を拡大したことを述べた。

また、これまで検討が多くなされてはいなかったInAs-ALEの検討を行った研究結果をまとめた。TMInとAsH₃を用いることにより300℃~400℃の温度領域でセルフリミッティング機構を有するInAs-ALE成膜が可能であることを示した。この温度領域はGaAs-ALEと異なるため、新たな原料TMIDMEAを作成し、350℃~500℃のGaAs-ALEと同じ温度領域においてInAs-ALEが可能であることを述べた。

第3章では、PJE法を用いたALEによる応用技術について検討した結果をまとめた。

まず、(GaAs)_n(GaP)_n短周期超格子の作製に成功したことを述べた。

この技術を応用して、(InAs)_n(GaAs)_n短周期超格子を作成し、1.3μm帯で強く発光することを確認した。実際には(InAs)_n(GaAs)_n短周期超格子ではなく、InGaAs量子ドットが自然に形成されていることを述べた。加えてAlAs-ALEを応用してGaAs on Siの良好なバッファ層が作製できることを確認した。

第4章では、GaAs-ALEのセルフリミッティング機構を解明するために、TMGaおよびその中間生成物のGaAs表面への吸着エネルギーを第一原理計算により算出し、その安定性の比較を行った。その結果、表面吸着率が小さい場合はMMGaHが最も安定に吸着するが、全サイトに吸着する場合では不安定化することが明らかになった。この結果から、ALEのセルフリミッティング機構に関して、必ずしもラジカル表面阻害モデルが有力であるとは言えず、実際には選択吸着モデルと共存している可能性も考えられる。

さらに、AlAs-ALEのセルフリミッティング機構が2分子層で働くことのメカニズムを解明するために、Ga原子とAl原子のAs安定化GaAs(100)基板表面での1層分と2層分の吸着エネルギーを第一原理計算により算出し、その安定性の比較を行った。その結果、Ga原子、Al原子ともに1層分吸着するのは2層分吸着の場合に比べて安定であることが明らかになった。しかし、2層分が吸着する場合の吸着エネルギーとの差は、Ga原子では大きく、一方Al原子では小さくなっている。この結果から、基板温度が500℃である場合、Ga原子が1層分吸着で安定化し、Al原子は2層分の吸着が生じやすいことが推察される。この結果をもとに、AlAs-ALEのセルフリミッティングが2分子層で生じる機構を明らかにできたことを述べた。

5.2 今後の展開

SuntolaがII-VI族化合物半導体向けに提唱したALEは、その後、本研究も含めてIII-V化合物半導体へと発展してきたことを述べた。さらに、今後の展開について述べる。

第3章2節で述べた、材料そのものの性質を活かして自己形成されたInGaAs量子ドットは、その後レーザ発光まで進め、各研究機関での研究も開始され、多方面で活用されている。今後もさらに特性の良い製品が量産されることが期待できる。

第3章4節では、GaAs on SiへのAlAs-ALEバッファ層応用検討を行った。この分野は、光デバイスと電子デバイスを結ぶ技術として、今後ますます重要となってくると思われる。AlAs-ALEから得られた知見を活かして、例えばAlN-ALEをGaN on Siのバッファ層に活用する等の可能性もあると考えられる。また、Si基板上へのIII-V族化合物半導体デバイス作製は、Siデバイスと基板上で共存させるハイブリット化が可能となるため「モア・ザン・ムーア」としてこれから必須な技術となる可能性がある。

第4章で述べたとおり、本研究の結果、第一原理計算によりGa原子とAl原子のGaAs(100)基板表面での吸着エネルギーを計算することで、GaAs基板上での原子の安定性を議論することができることが分かった。この結果、従来の結晶成長機構の解釈を再考することが可能であることが示された。今後、この手法を用いることにより、In原子などの他の材料やGaNなどの異なる基板での成膜機構の検討に活用してみたい。さらに、原料ガスの分解素過程にまで議論を推し進めることが出来る可能性もある。また、従来

から安定とされているダイマー構造と原子の吸着エネルギーを詳細に検討することで、より成膜機構のより深い議論ができることが期待される。

所感

研究を開始した当初の論文を見ると、Ⅲ-V 族化合物半導体においても、原料ガスを単純に Ⅲ族原料と V 族原料を交互供給するだけで、セルフリミッティング機構を有する ALE を行うことができると記載されていた。しかし、実際にはそう単純なことではなく、容易にセルフリミッティング機構は得ることはできなかった。その後も試行錯誤を繰り返し、ガスの流れを検討し、石英リアクタの構造を何度も作り直して PJE を完成させた。

ALE は、原料ガスを別々に供給するという極めてシンプルな成膜方法である。このため、結晶成長を行うにあたり個々の原料ガスの性質、基板温度の影響を直接受けることになる。さらに、Ⅲ-V 族化合物半導体の場合は蒸気圧が高く、基板表面に過剰に吸着することのない V 族の影響は少なく、Ⅲ族原料のそのものの性質や、分解した後のメタリックな Ga、Al、In の性質が直に現れることとなる。そのため、当初予想もしていなかった AlAs-ALE が、2 分子層でセルフリミッティング機構が働くといった発見ができることとなった。メカニズムとして、この性質は Al メタルそのものの性質を反映しているのではないかと考察している。本研究の第 5 章に示したとおり、当時のデータに第一原理計算結果による新たなスポットを当てることで、Al メタル 2 原子層が安定に GaAs 基板上に吸着することが証明された。この結果、AlAs-ALE が 2 分子層でセルフリミッティング機構を有することも説明できることとなった。この技術は、AlAs-ALE が GaAs on Si の有益なバッファ層となることを示すことが出来たので、今後の活用が期待される。

InAs-ALE に関しては、新たな原料である TMIDMEA の設計と合成に成功し、狙いどおり InAs-ALE の高温化に成功したが、 $(\text{InAs})_n(\text{GaAs})_n$ 短周期超格子に関しては思いどおりの構造を形成することが出来ず、自然形成 InGaAs 量子ドットとなってしまうことになる。これも In 原料と Ga 原料を別々に供給することにより発見された ALE ならではの特徴といえる。瓢箪から駒的な結果となったが、自然に再現性良く形成される InGaAs 量子ドットは将来的に期待できる。実際この結果を契機として、富士通研究所内で量子ドットをレーザに活用する機運が高まり、レーザ発光に成功し、社内ベンチャー企業として株式会社 QD レーザ社を立ち上げ製品販売を行うこととなっていく。

参考文献

- 1) L. Esaki and R. Tsu, “Superlattice and Negative Differential Conductivity in Semiconductors”, IBM J. Res. Dev. **14**, 61–65 (1970).
- 2) 日本物理学会編, 「半導体超格子の物性と応用」, 初版第 7 刷, 91-107 (1984).
- 3) 永井 治男, 安達 定雄, 福井 孝志, 「フォトニクスシリーズ 6 III-V 族半導体混晶」, 第 1 刷, コロナ社, 1-26 (1988).
- 4) M. Abe, T. Mimura, N. Yokoyama, and H. Ishikawa, “New technology towards GaAs LSI/VLSI for computer applications”, IEEE T. Electron. Dev. **29**, 1088-1094 (1982).
- 5) H. Ito and T. Ishibashi, “MBE-grown AlGaAs/GaAs HBTs on InP substrate, Electron”. Lett. **23**, 394-395 (1987).
- 6) A. Furuya, M. Makiuchi, O. Wada, and T. Fujii, “AlGaAs/GaAs lateral current injection multiquantum well (LCI-MQW) laser using impurity-induced disordering”, IEEE J. Quantum Elect. **24**, 2448-2453 (1988).
- 7) Y. Kawamura, K. Nonaka, and O. Mikami, “Low threshold current GaInAs/AlInAs ridge mow lasers with InP cladding layers”, Electron. Lett. **24**, 637–638 (1988).
- 8) A. Zemel and M. Gallant, “Current - voltage characteristics of metalorganic chemical vapor deposition InP/InGaAs p-i-n photodiodes: The influence of finite dimensions and heterointerfaces”, J. Appl. Phy. **64**, 6552-6561 (1988).
- 9) S. Hiyamizu, T. Fujii, S. Muto, T. Inata, Y. Nakata, Y. Sugiyama, and S. Sasa, “MBE growth of InGaAs-InGaAlAs heterostructures for applications to high-speed devices”, J. Cryst. Growth **81**, 349-358 (1987).
- 10) T. Suntola and J. Antson, “Method for producing compound thin films”, US4058430 (1977/11/15).
- 11) J. Nishizawa, H. Abe, and T. Kurabayashi, “Molecular Layer Epitaxy”, J. Electrochem. Soc. **132**, 1197-1200 (1985).

- 12) J. Nishizawa, T. Kurabayashi, H. Abe, and N. Sakurai, "Deposition Mechanism of GaAs Epitaxy", J. Electrochem. Soc. **134**, 945-951 (1987).
- 13) S. M. Bedair, M. A. Tischler, T. Katsuyama, and N. A. El-Masry, "Atomic layer epitaxy of III-V binary compounds", Appl. Phys. Lett. **47**, 51-53 (1985).
- 14) M. A. Tischler and S. M. Bedair, "Self-limiting mechanism in the atomic layer epitaxy of GaAs", Appl. Phys. Lett. **48**, 1681-1683 (1986).
- 15) A. Usui and H. Sunakawa, "GaAs Atomic Layer Epitaxy by Hydride VPE", Jpn. J. Appl. Phys. **25**, L212-L214 (1986).
- 16) K. Nishi, A. Usui, and H. Sakaki, "In situ optical characterization of GaAs surfaces under alternating supply of GaCl and AsH₃", Appl. Phys. Lett. **61**, 31-33 (1992).
- 17) A. Doi, Y. Aoyagi, and S. Namba, "Stepwise monolayer growth of GaAs by switched laser metalorganic vapor phase epitaxy", Appl. Phys. Lett. **49**, 785-787 (1986).
- 18) A. Doi, Y. Aoyagi, and S. Namba, "Growth of GaAs by switched laser metalorganic vapor phase epitaxy", Appl. Phys. Lett. **48**, 1787-1789 (1986).
- 19) M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, and K. Kodama, "New Approach to the Atomic Layer Epitaxy of GaAs using a Fast Gas Stream", Appl. Phys. Lett. **53**, 1509-1511 (1988).
- 20) Y. Sakuma, K. Kodama, and M. Ozeki, "Atomic layer epitaxy of GaP and elucidation for self-limiting mechanism", Appl. Phys. Lett. **56**, 827-829 (1990).
- 21) K. Mukai, N. Ohtsuka, and M. Sugawara, "High photoluminescence efficiency of InGaAs/GaAs quantum dots self-formed by atomic layer epitaxy technique", Appl. Phys. Lett. **70**, 2416-2418 (1997).
- 22) Y. Matveyev, K. Egorov, A. Markeev, and A. Zenkevich, "Resistive switching and synaptic properties of fully atomic layer deposition grown TiN/HfO₂/TiN devices", J. Appl. Phys. **117**, 044901-1~7 (2015).

- 23) S. K. Vishwanath, H. Woo, and S. Jeon, “Enhancement of resistive switching properties in Al₂O₃ bilayer-based atomic switches: multilevel resistive switching”, *Nanotechnology* **29**, 235202-1~7 (2018).
- 24) Y. Morita, K. Fukuda, Y. Liu, T. Mori, W. Mizubayashi, S. O’uchi, H. Fuketa, S. Otsuka, S. Migita, M. Masahara, K. Endo, H. Ota, and T. Matsukawa, “Tunnel FinFET CMOS inverter with very low short-circuit current for ultralow-power Internet of Things application”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 04CD19-1~5 (2017).
- 25) T. Eshita, W. Wang, K. Nomura, K. Nakamura, H. Saito, H. Yamaguchi, S. Mihara, Y. Hikosaka, Y. Kataoka, and M. Kojima, “Development of highly reliable ferroelectric random access memory and its Internet of Things applications”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 11UA01-1~5 (2018).
- 26) C. A. Mack, “Fifty Years of Moore's Law”, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **24**, 202-207 (2011).
- 27) M. M. Waldrop, “The chips are down for Moore’s law”, *Nature* **530**, 144-147 (2016).
- 28) T. E. Kazior, J. R. LaRoche, and W. E. Hoke, “More Than Moore: GaN HEMTs and Si CMOS Get It Together, microelectronics for a wide range of applications.”, *IEEE Comp. Semicond. Integr. (CSICS)*, 13913865 (2013).
- 29) G. H. Duan, C. Jany, A. L. Liepvre, A. Accard, M. Lamponi, D. Make, P. Kaspar, G. Levaufre, N. Girard, F. Lelarge, J. M. Fedeli, A. Descos, B. B. Bakir, S. Messaoudene, D. Bordel, S. Menezo, G. Valicourt, S. Keyvaninia, G. Roelkens, D. V. Thourhout, D. J. Thomson, F. Y. Gardes, and G. T. Reed, “Hybrid III-V on Silicon Lasers for Photonic Integrated Circuits on Silicon”, *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **20**, 6100213 (2014).
- 30) A. Y. Liu and J. Bowers, “Photonic Integration with Epitaxial III–V on Silicon”, *IEEE J. Sel. Top. Quant.* **24**, 6000412 (2018).
- 31) H. Zhou, X. Lou, N. J. Conrad, M. Si, H. Wu, S. Alghamdi, S. Guo, R. G. Gordon, and P.

- D. Ye, “High-Performance InAlN/GaN MOSHEMTs Enabled by Atomic Layer Epitaxy MgCaO as Gate Dielectric”, *IEEE J. Electr. Device L.* **37**, 556-559 (2016).
- 32) F. Dvorak, R. Zazpe, M. Krbal, H. Sopha, J. Prikryl, S. Ng, L. Hromadko, F. Bures, and J. M. Macak, “One-dimensional anodic TiO₂ nanotubes coated by atomic layer deposition: Towards advanced applications”, *Applied materialstoday* **14**, 1-20 (2019).
- 36) T. H. Chiu, “Direct observation of GaAs atomic layer epitaxy by reflection high-energy electron diffraction”, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1244-1246 (1989).
- 37) D. E. Aspnes, I. Kamiya, H. Tanaka and R. Bhat, “Atomic layer epitaxy on (001) GaAs: Real-time spectroscopy”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B10**, 1725-1729 (1992).
- 38) M. Ozeki, N. Ohtsuka, S. Sakuma, and K. Kodama, “Pulsed Jet Epitaxy of III-V Compounds”, *J. Cryst. Growth* **107**, 102-110 (1991).
- 39) M. Ozeki, N. Ohtsuka, and S. Sakuma, “Pulsed Jet Epitaxy of III-V Compounds”, *FUJITSU Sci. Tech. J.* **28**, 56-61 (1992)
- 40) M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, and K. Kodama, “Kinetic Processes in Atomic Layer Epitaxy of GaAs and AlAs using a Pulsed Vapor-phase Method”, *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**, 1184-1186 (1987).
- 41) M. R. Leys and H. Veenvliet, “A study of the growth mechanism of epitaxial GaAs as grown by the technique of metal organic vapour phase epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **55**, 145-153 (1991).
- 42) N. Kobayashi and T. Makimoto, “Reduced Carbon Contamination in OMVPE Grown GaAs and AlGaAs”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L824-L826 (1985).
- 43) J.S.Roberts, N.J.Mason, and M.Robinson, “Factors influencing doping control and abrupt metallurgical transitions during atmospheric pressure MOVPE growth of AlGaAs and GaAs”, *J. Cryst. Growth* **68**, 422-430 (1984).
- 44) M. Yoshida, H. Watanabe, and F. Uesugi, “Mass Spectrometric Study of Ga(CH₃)₃ and

- $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ Decomposition Reaction in H_2 and N_2 ”, J. Electrochem. Soc. **132**, 677-679 (1985).
- 45) M. Ozeki, K. Kodama, Y. Sakuma, N. Ohtsuka, and T. Takanohashi, “GaAs/GaP Strained-layer Superlattices Grown by Atomic Layer Epitaxy”, J. Vac. Sci. Technol. **B8** 741-746 (1990).
 - 46) L. L. Chang and A. Koma, “Interdiffusion between GaAs and AlAs”, Appl. Phys. Lett. **29**, 138-141 (1976).
 - 47) H. Tanaka, H. Itoh, T. O`hori, M. Takikawa, K. Kasai, M. Takechi, M. Suzuki, and J. Komeno, “Multi-Wafer Growth of HEMT LSI Quality AlGaAs/GaAs Heterostructures by MOCVD”, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L1456-L1458(1987).
 - 48) A. Furuya, M. Makiuchi, O. Wada, T. Fujii, and H. Nobuhara, “AlGaAs/GaAs Lateral Current Injection (LCI)-MQW Laser Using Impurity-Induced Disordering”, Jpn. J. Appl. Phys. **26**, L134-L135(1987)
 - 49) N. Ohtsuka, M. Oda, T. Eshita, I. Tanaka, and C. Itoh, “Investigation of GaAs and AlAs atomic-layer epitaxial growth mechanism based on experimental results and first-principles total energy calculation”, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, SGGK16-1~4 (2020).
 - 50) M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, and K. Kodama, “Growth of GaAs and AlAs Thin Films by a new Atomic Layer Epitaxy Technique”, Thin Solid Films **174**, 63-70 (1989).
 - 51) M. Ozeki and N. Ohtsuka, “Atomic Layer Epitaxy of AlAs: Growth Mechanism”, Appl. Surf. Sci. **82/83**, 233-238 (1994).
 - 52) K. Kitahara, N. Ohtsuka, and M. Ozeki, “Initial Stages of GaAs and AlAs Growth on Si Substrates: Atomic-layer Epitaxy”, J. Vac. Sci. Technol. **B7**, 700-703 (1989).
 - 53) J. C. Durán, G. Platero, and F. Flores, “Initial stages of the Schottky-barrier formation for an abrupt Al-GaAs(100) interface”, Phys. Rev. B **34**, 2389-2393 (1986).
 - 54) D. K. Biegelsen, F. A. Ponce, A. J. Smith, and J. C. Tramontana, “Initial stages of epitaxial

- of GaAs on (100) silicon”, J. Appl. Phys. 61, 1856-1859 (1987).
- 55) D. B. Beach, S. E. Blum, and F. K. LeGoues, “Chemical vapor deposition of aluminum from trimethylamine–alane”, J. Vac. Sci. Technol. **A7**, 3117-3118 (1989).
 - 56) C. R. Abernathy, A. S. Jordan, S. J. Pearton, W. S. Hobson D. A. Bohling, and G. T. Muhr, “Growth of high quality AlGaAs by metalorganic molecular beam epitaxy using trimethylamine alane”. Appl. Phys. Lett. **56**, 2654-2656 (1990).
 - 57) A.C.Jones and S.A.Rushworth, “Growth of low carbon content $Al_xGa_{1-x}As$ by reduced pressure MOVPE using trimethylamine alane”, J. Cryst. Growth **106**, 253-257 (1990).
 - 58) N. Ohtsuka, T. Ashino, M. Ozeki, and K. Nakajima, “Trimethylamine Alane as a Low Temperature Al Source for ALE Growth of AlAs”, Proceeding of 19th Intenational Symposium on GaAs and related Compounds, Karuizawa, Japan, 28 September - 2 October, 925-926 (1992).
 - 59) K. Yasuda, T. Shirai, T. Mikawa, Y. Kishi, and T. Kaneda, “Incident wavelength dependence of pulse responses in InP/InGaAsP/InGaAs avalanche photodiodes”, Electron. Lett. **19**, 662-663 (1983).
 - 60) H. Imai and T. Kaneda, “High-speed distributed feedback laser and InGaAs avalanche photodiodes”, J. Lightwave Technol. **6**, 1634-1642 (1988).
 - 61) K. Hikosaka, S. Sasa, N. Harada, and S. Kuroda, “Current-gain cutoff frequency comparison of InGaAs HEMTs”, IEEE Electr. Device L. **9**, 241–243 (1988).
 - 62) H. Ohnishi, N. Yokoyama, and A. Shibatomi, “Modeling electron transport in InGaAs-based resonant-tunneling hot-electron transistors”, IEEE T. Electron. Dev. **36**, 2335–2339 (1989).
 - 63) H. Ohno, S. Ohtsuka, A. Ohuchi, T. Matsubara, and H. Hasegawa, “Growth of GaAs, InAs, and GaAs/InAs superlattice structures at low substrate temperature by MOVPE”, J. Cryst. Growth **93**, 342-346 (1988).
 - 64) Y. Sakuma, M. Ozeki, K. Kodama, and N. Ohtsuka, “InAs/InP short-period strained-layer

- superlattices grown by atomic layer epitaxy”, J. Cryst. Growth **115**, 324-327 (1991).
- 65) T. F. Kuech and E. Veuhoff, “Mechanism of carbon incorporation in MOCVD GaAs”, J. Cryst. Growth **68**, 148-156 (1984).
- 66) 大塚 信幸, 「薄膜成長方法および半導体装置の製造方法」, 特許第 3124861 号, (登録日 2000/10/27)
- 67) N. Ohtsuka and O. Ueda, “Growth of InAs and (InAs)₁(GaAs)₁ Superlattice Quantum Well Structures on GaAs by Atomic Layer Epitaxy Using Trimethylindium-Dimethylethylamine Adduct”, Mat. Res. Soc. Symo. Proc. **334**, 225-229 (1994).
- 68) Y. Sakuma, M. Ozeki, and K. Nakajima, Arsenic desorption from the InAs(001) growth surface during atomic layer epitaxy, J. Cryst. Growth **130**, 147-152 (1993).
- 69) O. Ueda, M. Ozeki, and T. Nakamura, Evaluation of ALE-grown GaAs/GaP strained layer superlattices grown on (001) GaAs substrates by high resolution transmission electron microscopy, Inst. Phys. Conf. Ser. **129**, 405-410 (1993).
- 70) T. Kimura, “Fiber Optic Transmission Systems--Status and Trends in Japan”, IEEE J. Sel. Area. Com. **4**, 498-05 (1986).
- 71) N. Ohtsuka and K. Mukai, Wavelength controllability of InGaAs/GaAs Quantum Dots Emitting at 1.3 μm Region, Proceedings of Seventh International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Hokkaido, Japan, 303-306 (1995).
- 72) K. Mukai, N. Ohtsuka, M. Sugawara and S. Yamazaki, “Self-formed In_{0.5}Ga_{0.5}As Quantum Dots on GaAs Substrates Emitting at 1.3 μm ”, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, L1710-L1712 (1994).
- 73) K. Mukai, N. Ohtsuka, H. Shoji, and M. Sugawara, “Growth and optical evaluation of InGaAs/GaAs quantum dots self-formed during alternate supply of precursors”, Appl. Surf.

Sci. **112**, 102-109 (1997).

- 74) L. Goldstein, F. Glas, J. Y. Marzin, M. N. Charasse, and G. Le Roux, “Growth by molecular beam epitaxy and characterization of InAs/GaAs strained - layer superlattices”, Appl. Phys. Lett. **47**, 1099-1101 (1985).
- 75) M. Tabuchi, S. Noda, and A. Sasaki, “MBE growth of lattice-mismatched layers: $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InAs}$ and $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{InP}$ from $x=1$ to $x=0$ ”, J. Cryst. Growth **99**, 315-318 (1990).
- 76) D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, and P. M. Petroff, Direct formation of quantum - sized dots from uniform coherent islands of InGaAs on GaAs surfaces, Appl. Phys. Lett. **63**, 3203-3205 (1993).
- 77) J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, and L. Leprince, “Self - organized growth of regular nanometer - scale InAs dots on GaAs”, Appl. Phys. Lett. **64**, 196-198 (1994).
- 78) R. Nötzel, J. Temmyo, H. Kamada, T. Furuta, and T. Tamamura, “Strong photoluminescence emission at room temperature of strained InGaAs quantum disks (200–30 nm diameter) self - organized on GaAs (311)B substrates”, Appl. Phys. Lett. **65**, 457-459 (1994).
- 79) J. Oshinowo, M. Nishioka, S. Ishida, and Y. Arakawa, “Highly uniform InGaAs/GaAs quantum dots (~ 15 nm) by metalorganic chemical vapor deposition”, Appl. Phys. Lett. **65**, 1421-1423 (1994).
- 80) G. S. Solomon, J. A. Trezza, and J. S. Harris Jr., “Substrate temperature and monolayer coverage effects on epitaxial ordering of InAs and InGaAs islands on GaAs”, Appl. Phys. Lett. **66**, 991-993 (1995).
- 81) N. Grandjean and J. Massies, “Epitaxial growth of highly strained $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on GaAs(001): the role of surface diffusion length”, J. Cryst. Growth **134**, 51-62 1993.
- 82) C. S. Kyono, N. D. Gerrard, C. J. Pinzone, C. M. Maziar, and R. D. Dupuis, “Very high current gain InGaAs/InP heterojunction bipolar transistors grown by metalorganic chemical

- vapour deposition”, *Electron. Lett.* **27**, 40-41 (1991).
- 83) D. C. Streit, A. K. Oki, D. K. Umemoto, J. R. Velebir, K. S. Stolt, F. M. Yamada, Y. Saito, M. E. Hafizi, S. Bui, and L. T. Tran, “High-reliability GaAs-AlGaAs HBTs by MBE with Be base doping and InGaAs emitter contacts”, *IEEE Electr. Device L.* **12**, 471-473 (1991).
 - 84) N. Ohtsuka, K. Kodama, M. Ozeki, and Y. Sakuma, “Extremely high Be doping of InGaAs by low-temperature atomic layer epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **115**, 460-463 (1991).
 - 85) R. Hull, A. Fucher-Colbrie, S. J. Rosnner, S. M. Koch, and J. S. Harris Jr., “Effect of substrate surface on nucleation of GaAs on Si(100)”, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 1723-1725 (1987).
 - 86) M. Akiyama, Y. Kwarada, and K. Kaminishi, “Growth of single Domain GaAs on (100)-Oriented Si Substrate by MOCVD”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **23**, L843-L845 (1984).
 - 87) Y. Watanabe, Y. kadota, H. Okamoto, M. Seki, and Y. Ohmachi, “Structural properties of GaAs-on-Si with InGaAs/GaAs strained-layer superlattice”, *J. Cryst. Growth* **93**, 459-465 (1988).
 - 88) M. Akiyama, Y. Kwarada, and K. Kaminishi, “Growth of GaAs on Si by MOCVD”, *J. Cryst. Growth* **68**, 21-26 (1984).
 - 89) S. Sakai, T. Soga, M. Takeyasu, and M. Umeno,” AlGaAs/GaAs DH Laser on Si Substrates Grown Using Super Lattice Buffer Layers by MOCVD”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, L666-L668 (1985).
 - 90) N. Ohtsuka, K. Kitahara, M. Ozeki, and K. Kodama, “A new GaAs on Si structure using AlAs buffer layers grown by atomic layer epitaxy”, *J. Cryst. Growth* **99**, 346-351 (1990).
 - 91) K. Kitahara, N. Ohtsuka, O. Ueda, M. Funagura, and M. Ozeki, “Control of GaAs on Si Interface using Atomic Layer Epitaxy”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **29**, L2457-L2459 (1990).
 - 92) Y. Matsumiya, K. Kitahara, N. Ohtsuka, and K. Nakajima, “Chemical-vapor Deposition Techniques of Al for Direct Growth on Oxidized Si and High-speed Growth”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34** L17-L19 (1995).

- 93) T. Ueda, S. Nishi, Y. Kawarada, M. Akiyama, and K. Kaminishi, "Effects of the Substrate Offset Angle on the Growth of GaAs on Si Substrate", *Jpn. J. Appl. Phys.* **25**, L789-L791 (1986).
- 94) C. R. Abernathy, A. S. Jordan, S. J. Pearton, W. S. Hobson D. A. Bohling, and G. T. Muhr, "Growth of high quality AlGaAs by metalorganic molecular beam epitaxy using trimethylamine alane". *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2654-2656 (1990).
- 95) K. Kitahara, N. Ohtsuka, T. Ashino, M. Ozeki, and K. Nakajima, "Layer-by-Layer Growth of AlAs Buffer Layer for GaAs on Si at Low Temperature by Atomic Layer Epitaxy", *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L236-L238 (1993).
- 96) K. Fujii, I. Suemune, and M. Yamanishi, "Atomic layer epitaxy of AlAs using trimethylamine-alane and amino-As", *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1420-1422 (1993).
- 97) H. Shoji, K. Mukai, N. Ohtsuka, M. Sugawara, T. Uchida, and H. Ishikawa, "Lasing at Three-dimensionally Quantum-confined Sublevel of Self-organized $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ Quantum Dots by Current Injection', *IEEE Phot. Tech. Lett.* **7**, 1385-1387 (1995).
- 98) K. Mukai, N. Ohtsuka, and M. Sugawara, "Controlled Quantum Confinement Potentials in Self-Formed InGaAs Quantum Dots Grown by Atomic Layer Epitaxy Technique", *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, L262-L265 (1996).
- 99) K. Mukai, N. Ohtsuka, H. Shoji, and M. Sugawara, "Emission from discrete levels in self - formed InGaAs/GaAs quantum dots by electric carrier injection: Influence of phonon bottleneck", *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3013-3015 (1996).
- 100) K. Mukai, N. Ohtsuka, H. Shoji, and M. Sugawara, "Phonon bottleneck in self-formed $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}/\text{GaAs}$ quantum dots by electroluminescence and time-resolved photoluminescence", *Phys. Rev. B* **54**, R5243-R5246 (1996).
- 101) H. Shigematsu, T. Iwai, Y. Matsumiya, H. Ohnishi, O. Ueda, and T. Fujii, "Ultrahigh f_T and f_{max} new self-alignment InP/InGaAs HBT's with a highly Be-doped base layer grown by ALE/MOCVD, *IEEE Electr. Device L.* **16**, 55-57 (1995).

- 102) M. Ishizaki, N. Kano, J. Yoshino and H. Kukimoto, "Atomic Layer Epitaxy of AlAs Using Demethylaluminumhydride/Trimethylaluminum Mixture as the Al Source", Jpn. J. Appl. Phys. **29** L428-L430 (1990).
- 103) A. Watanabe, T. Isu, M. Hata, T. Kamijoh, and Y. Katayama, "The Mechanism of Self-Limiting Growth of Atomic Layer Epitaxy of GaAs by Metalorganic Molecular Beam Epitaxy Using Trimethylgallium and Arsine", Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L1080-L1082 (1989).
- 104) M. L. Yu, U. Memmert, and T. F. Kuech, "Reaction of trimethylgallium in the atomic layer epitaxy of GaAs (100)", Appl. Phys. Lett. **55**, 1011-1013 (1989).
- 105) H. Ishii, H. Ohno, K. Matsuzaki, and H. Hasegawa, "Effect of exposure to group III alkyls on compound semiconductor surfaces observed by x-ray photoelectron spectroscopy", J. Cryst. Growth **95**, 132-135 (1989).
- 106) U. Memmert and M. L. Yu, "Pyrolysis of trimethylgallium on GaAs(100) surfaces", Appl. Phys. Lett. **56**, 1883-1885 (1990).
- 107) P. D. Dapkus, B. Y. Maa, Q. Chen, W. G. Jeong, and S. P. DenBaars, "Atmospheric pressure atomic layer epitaxy: mechanisms and applications", J. Cryst. Growth **107**, 73-82 (1991).
- 108) J. R. Creighton, K. R. Lykke, V. A. Shamamian, and Bruce D. Kay, "Decomposition of trimethylgallium on the gallium-rich GaAs (100) surface: Implications for atomic layer epitaxy", Appl. Phys. Lett. **57**, 279-281 (1990).
- 109) N. Kobayashi and Y. Horikoshi, "Pyrolysis of trimethylgallium on (001) GaAs surface investigated by surface photo-absorption", Jpn. J. Appl. Phys. **30**, L319-L321 (1991).
- 110) K. Kodama, M. Ozeki, Y. Sakuma, K. Mochizuki, and N. Ohtsuka, "In Situ X-ray Photoemission Spectroscopy for Atomic Layer Epitaxy of InP and GaAs", J. Cryst. Growth **99**, 535-539 (1990).
- 111) P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas", Phys. Rev. **136**, B864-B871 (1964).

- 112) “National Institute of Materials Science”, The PHASE Project [<https://azuma.nims.go.jp/>]
- 113) T. Yamasaki, A. Kuroda, T. Kato, J. Nara, J. Koga, T. Uda, K. Minami, and T. Ohno, “Multi-axis decomposition of density functional program for strong scaling up to 82,944 nodes on the K computer: Compactly folded 3D-FFT communicators in the 6D torus network”, *Comput. Phys. Commun.* **244**, 264-276 (2019).
- 114) J. P. Perdew, K. Bruke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple”, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865-3868 (1996).
- 115) A. Janotti, Su-Huai Wei, and S. B. Zhang, “Theoretical study of the effects of isovalent coalloying of Bi and N in GaAs”, *Phys. Rev. B* **65**, 115203-1~5 (2002).
- 116) D. S. Sholl and J. A. Steckel, "DENSITY FUNCTIONAL THEORY, A Practical Introduction" (Johon Wiley & Sons, New Jersey, 2009), Chap. 4.
- 117) M. Sauvage-Simkin, R. Pinchaux, J. Massies, P. Calverie, N. Jedrecy, J. Bonnet, and I. K. Robinson, “Fractional Stoichiometry of the GaAs(001) c(4×4) Surface: An In-Situ X-Ray Scattering Study”, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 563-566 (1989).
- 118) D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, and L.-E. Swartz, “Surface reconstructions of GaAs(100) observed by scanning tunneling microscopy”, *Phys. Rev. B* **41**, 5701-5706 (1990).
- 119) P. M. Petroff, L. C. Feldman, A. Y. Cho, and R. S. Williams, “Properties of aluminum epitaxial growth on GaAs”, *J. Appl. Phys.* **52**, 7317-7320 (1981).
- 120) J. Massies and N. T. Linh, “Epitaxial relationships between Al, Ag and GaAs{001} surfaces”, *Surf. Sci.* **114**, 147-160 (1982).
- 121) T. Ito, K. Shiraishi, and T. Ohno, “A Monte Carlo simulation study for adatom migration and resultant atomic arrangements in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ on a GaAs(001) surface”, *Appl. Surf. Sci.* **82/84**, 208-213 (1994).

- 122) Y. Sakuma, S. Muto, K. Nakajima, and N. Yokoyama, “A solution to the surface arsenic stoichiometric problem at the GaAs(001) growth surface in atomic layer epitaxy”, Appl. Surf. Sci. **82/84**, 239-249 (1994).

謝辞

本論文は株式会社富士通研究所の業務において履行した ALE に関する研究成果をまとめ、さらに和歌山大学において第一原理計算により ALE の結晶成長機構の研究を行った成果をまとめたものである。

本研究の機会を与えてくださり、研究の方針策定から遂行、国際学会発表および学術論文投稿、さらには本論文を作成するにあたり多大なるご指導をいただきました和歌山大学 伊東千尋学長、和歌山大学システム工学部 田中一郎教授に心より感謝いたします。

また、分野の異なる難しい提案にも拘わらず、第一原理計算を実施してくださいました和歌山大学システム工学部 小田将人講師に深く感謝いたします。

和歌山大学 恵下隆副学長には、株式会社富士通研究所、富士通セミコンダクター株式会社時代より結晶成長に関して種々のご議論をさせていただくとともに、本研究を推進めるにあたって、研究の方向性に関するご指導と終始激励をしていただきました。本研究はこの激励があって進めることができたものであり、たいへん感謝いたします。

株式会社富士通研究所時代の研究においては、大槻修博士、尾関雅志博士、北原邦紀博士、児玉邦彦博士、上田修博士、望月孔二博士、佐久間芳樹博士、向井剛輝博士の方々にたいへん多くのご指導とご協力を賜りました。

最後に、本研究を行うにあたり、富士通セミコンダクター株式会社法務知的財産統括部長 吉島保則様には多大なる協力をいただき改めて感謝いたします。

大塚 信幸
2021年3月

論文リスト

1. N. Ohtsuka, M. Oda, T. Eshita, I. Tanaka, and C. Itoh, “Investigation of GaAs and AlAs atomic-layer epitaxial growth mechanism based on experimental results and first-principles total energy calculation”, Jpn. J. Appl. Phys. **50**, SGGK16-1~4 (2020).
2. N. Ohtsuka, K. Kodama, M. Ozeki, and Y. Sakuma, “Extremely high Be doping of InGaAs by low-temperature atomic layer epitaxy”, J. Cryst. Growth **115**, 460-463 (1991).
3. N. Ohtsuka, K. Kitahara, M. Ozeki, and K. Kodama, “A new GaAs on Si structure using AlAs buffer layers grown by atomic layer epitaxy”, J. Cryst. Growth **99**, 346-351 (1990).
4. Y. Matsumiya, K. Kitahara, N. Ohtsuka, and K. Nakajima, “Chemical-vapor Deposition Techniques of Al for Direct Growth on Oxidized Si and High-speed Growth”, Jpn. J. Appl. Phys. **34**, L17-L19 (1995).
5. H. Shoji, K. Mukai, N. Ohtsuka, M. Sugawara, “T. Uchida, and H. Ishikawa, Lasing at Three-dimensionally Quantum-confined Sublevel of Self-organized $\text{In}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{As}$ Quantum Dots by Current Injection”, IEEE Phot. Tech. Lett. **7**, 1385-1387 (1995).
6. M. Ozeki and N. Ohtsuka, “Atomic Layer Epitaxy of AlAs: Growth Mechanism, Appl”. Surf. Sci. **82/83**, 233-238 (1994).
7. K. Kitahara, N. Ohtsuka, T. Ashino, M. Ozeki, and K. Nakajima, “Layer-by-layer Growth of AlAs Buffer Layer for GaAs on Si at Low Temperature by Atomic Layer Epitaxy”, Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L236-L238 (1993).
8. M. Ozeki, N. Ohtsuka, S. Sakuma, and K. Kodama, “Pulsed Jet Epitaxy of III-V Compounds”, J. Cryst. Growth **107**, 102-110 (1991).
9. O. Ueda, K. Kitahara, N. Ohtsuka, A. Hobbs, and M. Ozeki, “Transmission Electron Microscopic Study of AlAs/Si Heterostructures Grown by Atomic Layer Epitaxy”, J. Cryst. Growth **115**, 133-140 (1991).
10. K. Kitahara, N. Ohtsuka, O. Ueda, M. Funagura, and M. Ozeki, “Control of GaAs on Si Interface using Atomic Layer Epitaxy”, Jpn. J. Appl. Phys. **29**, L2457-L2459 (1990).
11. K. Kitahara, N. Ohtsuka, and M. Ozeki, “Initial Stages of GaAs and AlAs Growth on Si Substrates: Atomic-layer Epitaxy”, J. Vac. Sci. Technol. **B7**, 700-703 (1989).

12. M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, and K. Kodama, "Growth of GaAs and AlAs Thin Films by a new Atomic Layer Epitaxy Technique", *Thin Solid Films* **174**, 63-70 (1989).
13. M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, and K. Kodama, "New Approach to the Atomic Layer Epitaxy of GaAs using a Fast Gas Stream", *Appl. Phys. Lett.* **53**, 1509-1511 (1988).
14. M. Ozeki, K. Mochizuki, N. Ohtsuka, and K. Kodama, "Kinetic Processes in Atomic Layer Epitaxy of GaAs and AlAs using a Pulsed Vapor-phase Method", *J. Vac. Sci. Technol.* **B5**, 1184-1186 (1987).

国際会議プロシーディングリスト

1. N. Ohtsuka and K. Mukai, “Wavelength controllability of InGaAs/GaAs Quantum Dots Emitting at 1.3 μm Region”, Seventh International Conference on Indium Phosphide and Related Materials, Hokkaido, Proc. **WP59** 303-306 (1995).
2. N. Ohtsuka and O. Ueda, “Growth of InAs and $(\text{InAs})_1(\text{GaAs})_1$ Superlattice Quantum Well Structures on GaAs by Atomic Layer Epitaxy Using Trimethylindium-Dimethylethylamine Adduct”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **334**, 225-229 (1993).
3. N. Ohtsuka, T. Ashino, M. Ozeki, and K. Nakajima, “Trimethylamine Alane as a Low Temperature Al Source for ALE Growth of AlAs”, Inst. Phys. Conf. Ser. **129** Chapter12 925-926, International Symposium on GaAs and related Compounds, Karuizawa, (1992).
4. O. Ueda, K. Kitahara, N. Ohtsuka, A. Hobbs, and M. Ozeki, “TEM Evaluation of AlAs/Si Heterostructures. Grown by Atomic Layer Epitaxy”, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **221**, 393-398 (1991).

国際会議リスト

1. N. Ohtsuka, M. Oda, T. Eshita, I. Tanaka, and C. Itoh, “Novel approach for Growth Mechanism of Atomic Layer Epitaxy of GaAs and AlAs”, **F-5-03**, Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Nagoya, Japan, 2-5, September (2019).
2. K. Kitahara, N. Ohtsuka, O. Ueda, and M. Ozeki, “Control of GaAs on Si Interface using Atomic Layer Epitaxy”, **S-D-1**, Int. Conf. Solid State Devices and Materials, Sendai, Japan, 22-24, August (1990).